

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série U N° 54

Contribution à l'étude du dosage colorimétrique du titane et à la recherche de ce métal dans les eaux minérales

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris (PHARMACIE)

présentée et soutenue le

PAR

J. M. LEBRET

JURY { MM. DELABY, *Président*
BACH, *Professeur*
CHARONNAT, *Maître de Conférences*

IMPRIMERIE ARTISTIQUE MODERNE

A. LAPIED

24, Rue Monsieur-le-Prince, Paris VI

1941

Note pour le Candidat. — La thèse doit être imprimée sur format *in-octavo*. La première feuille doit reproduire, en les complétant, toutes les mentions ci-dessus indiquées et dans le même ordre. La série et le n° seront inscrits par le Secrétariat au moment où le candidat présentera l'épreuve de la première et de la dernière feuilles pour le bon à imprimer.

Aux termes des règlements en vigueur, le candidat est tenu de déposer, au Secrétariat de la Faculté, 125 exemplaires de sa thèse huit jours pleins avant celui fixé pour la soutenance.

La Faculté rappelle aux candidats que les thèses qui répondent aux programmes spéciaux des prix de fondation Gobley, Flon et Laroze, peuvent être déposées en vue des concours pour ces prix. Le dépôt doit en être effectué avant le 1^{er} juin, dernier délai.

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série U N° 54

Contribution à l'étude du dosage colorimétrique du titane et à la recherche de ce métal dans les eaux minérales

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

PAR

J. M. LEBRET

JURY { MM. DELABY, *Président*
BACH, *Professeur*
CHARONNAT, *Maître de Conférences*

IMPRIMERIE ARTISTIQUE MODERNE

A. LAPIED

24, Rue Monsieur-le-Prince, Paris VI

1941

Note pour le Candidat. — La thèse doit être imprimée sur format *in-octavo*. La première feuille doit reproduire, en les complétant, toutes les mentions ci-dessus indiquées et dans le même ordre. La série et le n° seront inscrits par le Secrétariat au moment où le candidat présentera l'épreuve de la première et de la dernière feuilles pour le bon à imprimer.

Aux termes des règlements en vigueur, le candidat est tenu de déposer, au Secrétariat de la Faculté, 125 exemplaires de sa thèse *huit jours pleins* avant celui fixé pour la soutenance.

La Faculté rappelle aux candidats que les thèses qui répondent aux programmes spéciaux des prix de fondation Gobley, Flon et Laroze, peuvent être déposées en vue des concours pour ces prix. Le dépôt doit en être effectué avant le 1^{er} juin, dernier délai.

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. DAMIENS, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
 H. HÉRISSEY, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.
 H.-J. LIONNET, *Secrétaire*, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. GORIS, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie galénique.
DAMIENS, O. ✱, ☉ I.	Chimie minérale.
HERISSEY, O. ✱, ☉ I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☉ I.	Chimie organique.
LUTZ, ✱, ☉ I.	Cryptogamie et Microbio- logie.
FABRE, ✱, ☉ I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Zoologie.
DELABY, ✱, ☉ I.	Pharmacie chimique.
PICON, ✱, ☉ I.	Physique.
MASCRE, ✱, ☉ I.	Histoire naturelle des mé- dicaments simples d'ori- gine végétale.
BACH, ✱, ☉ I.	Botanique générale.
FLEURY, ☉ I., chargé de cours de..	Chimie analytique.
<i>Doyens honoraires</i> : MM. RADAIS, O. ✱, ☉ I. — GUÉRIN, O. ✱, ☉ I.	

Professeurs honoraires :

MM. DELÉPINE, O. ✱, ☉ I, et LEBEAU, O. ✱, ☉ I, Membres de l'Institut.
 PERROT, C. ✱, ☉ I, COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I, et BOUGAULT, O. ✱, ☉ I.

MAITRES DE CONFÉRENCES

MM. FLEURY, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
BEDEL, ✱, ☉ I.	Minéralogie, Législation et Déontologie pharmaceu- tiques.
REGNIER, ☉ I.	Bactériologie.
CHARONNAT, ☉ I.	Chimie et Pharmacie Chi- mique.
JANOT, ☉ A.	Pharmacie galénique et Biologie végétale.
VALETTE, ☉ A.	Histoire naturelle.



CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DOMANGE, ☉ A, trav. pratiques de 1 ^{re} année	Chimie générale et phar- maceutique.
GAUTIER, ☉ A, travaux pratiques de 2 ^e et 3 ^e années	Chimie analytique.
PARIS	Micrographie.
CORRIEZ, ☉ A.	Physique.
DAVID	Microbiologie.
GUILLOT	Chimie biologique, Broma- tologie et Pharmacie chimique.

Bibliothécaire en Chef : M. GARNIER, ☉ A.

Bibliothécaire : M^{lle} LAVAUD, ☉ A.

A MON PERE

A MA MERE

*Je dédie ce travail en témoignage de
très vive gratitude et d'affection.*

A MA FEMME

MEIS ET AMICIS

A Monsieur le Professeur R. DELABY

Chevalier de la Légion d'honneur
Secrétaire Général de la Société Chimique de France

En témoignage de respectueuse reconnaissance.

A MON MAITRE DES HOPITAUX

Monsieur le Professeur D. BACH

Chevalier de la Légion d'honneur
Pharmacien des Hôpitaux de Paris

En témoignage de fidèle attachement, et en remerciement de la bienveillance qu'il nous a montrée durant nos années d'internat.

A MON MAITRE

Monsieur R. CHARONNAT

Maître de Conférences à la Faculté de Pharmacie
Pharmacien des Hôpitaux de Paris

En témoignage de ma sincère reconnaissance et de mon profond dévouement.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU
DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU TITANE
ET
A LA RECHERCHE DE CE MÉTAL
DANS LES EAUX MINÉRALES

PLAN

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I. — DES PROPRIÉTÉS DU TITANE ET DE SA RÉPAR- TITION DANS LA NATURE.

- I. — Le titane dans le règne minéral.
- II. — — — végétal.
- III. — — — animal.
- IV. — — — dans les eaux miné-
rales, d'après les travaux antérieurs.

CHAPITRE II. — LES PROCÉDÉS DE DÉTECTION ET DE DOSAGE DU TITANE.

- I. — Procédés physiques.
- II. — — — chimiques.
 - A) Rappel de notions sur la chimie du titane.
 - B) Procédés de mise en solution et de séparation
du titane.
 - C) Dosages
 - a) gravimétriques;
 - b) titrimétriques.
- III. — Procédés colorimétriques.
 - A) Méthode à l'eau oxygénée.
 - B) Méthodes utilisant les phénols.
 - C) — — — divers produits.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I. — CHOIX D'UNE TECHNIQUE D'ISOLEMENT ET DE DO- SAGE DE TITANE.

- A) Choix de la méthode de séparation.
- B) Choix de la technique de dosage colorimétrique.

CHAPITRE II. — CARACTÉRISATION CHIMIQUE DU TITANE DANS LES EAUX MINÉRALES FRANÇAISES.

CHAPITRE III. — CONCLUSIONS.

INTRODUCTION

L'action thérapeutique indéniable de certaines eaux minérales contraste avec la banalité de leurs constituants : ni le sulfate de calcium, ni le chlorure de sodium, ni la silice, ni les carbonates alcalino-terreux ne peuvent rendre compte, aux faibles doses qu'ils atteignent dans la plupart des sources, d'effets curatifs évidents, de réactions physiologiques contrôlées par les méthodes pharmacodynamiques.

On a fait intervenir tour à tour les infiniment petits de l'eau minérale, l'arsenic, le manganèse, le cuivre, puis la radioactivité ainsi que son état physique, et particulièrement ses propriétés colloïdales; il n'est pas douteux que, le plus souvent, le principe reste inconnu.

L'analyse des eaux minérales a révélé plusieurs fois l'existence d'éléments insoupçonnés jusqu'alors; avant de poursuivre de telles recherches, fort délicates, ne convient-il pas d'établir la part des éléments chimiques courants?

Il s'en faut de beaucoup que nos connaissances soient très avancées dans ce domaine. Le cas du titane est bien caractéristique à cet égard. Cet élément constituant primordial de l'écorce terrestre, disséminé dans des roches variées, et non dépourvu d'actions médicamenteuses, n'a

été signalé que dans un petit nombre d'eaux minérales, et, à une exception près, la teneur en titane de ces eaux n'a point été chiffrée.

Le titane figure-t-il dans toutes les eaux minérales comme le cuivre? Est-il plus particulièrement abondant dans certaines classes d'eaux ou dans certains gisements hydrogéologiques? Quel est l'ordre de grandeur de la richesse des eaux titanifères?

Telles sont les questions que nous avons cherché à résoudre au cours de ce travail.

La première partie de notre thèse comporte une étude sommaire de la répartition du titane dans les trois règnes depuis les travaux les plus récents.

Une étude critique des méthodes physiques et chimiques de dosage du titane nous a paru nécessaire; nous n'en avons pas trouvé en langue française, et l'excellente monographie anglaise de THORNTON sur ce métal n'en fournit que quelques éléments.

Nous avons donc examiné successivement les procédés spectrographiques de caractérisation, les propriétés chimiques fondamentales du titane, les techniques de séparation des autres éléments, les méthodes gravimétriques, volumétriques et colorimétriques de dosage actuellement connues.

Dans une seconde partie, nous exposons les motifs qui nous ont conduit à rejeter les méthodes antérieurement indiquées, puis le principe de la technique adoptée, cette technique elle-même et les résultats qu'elle a permis d'obtenir dans le domaine des eaux minérales.

Nous remercions M. le Professeur DELABY, qui a bien voulu nous accepter comme élève, et présider notre jury de thèse. Qu'il trouve dans ces lignes l'expression de notre déférente gratitude.

Nous prions M. le Professeur BACH, qui fut notre Maître dans les Hôpitaux de Paris, de croire à notre respectueuse reconnaissance. Il nous a accordé, avec bienveillance l'autorisation de travailler dans son laboratoire de l'Hôpital Tenon.

A M. CHARONNAT, Maître de conférences, qui nous a indiqué le sujet de ce travail et nous a conseillé au cours de sa réalisation, nous adressons nos très vifs remerciements.

Nous adressons enfin à tous nos Maîtres de cette Faculté l'expression de notre profonde gratitude pour l'enseignement qu'ils nous ont donné avec tant de distinction.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

**DES PROPRIÉTÉS DU TITANE
ET DE SA RÉPARTITION DANS LA NATURE**

Le titane est un métal qui appartient au quatrième groupe et à la troisième période de la classification périodique. Son poids atomique a été l'objet de nombreux travaux (DEMOLY, THORPE, MEYER et SEUBERT, OSWALD, BAXTER et BUBLER). La valeur adoptée actuellement est 47,90. Le numéro atomique du titane est 22.

Le titane est tétravalent dans la plupart de ses combinaisons, en particulier dans ses composés naturels, mais il peut aussi prendre la valence 3. Il forme, avec le zirconium, le hafnium (ou celtium) et le thorium, la deuxième série des éléments tétravalents. Il est voisin du silicium par la nature de ses principales combinaisons.

I. — Le titane dans le règne minéral

Bien que ses composés ne constituent pas d'amas puissants, le titane est un des éléments les plus répandus dans l'écorce terrestre; il occupe le dixième rang dans la classification de CLARKE, qui évalue en centièmes la composition approximative de l'écorce accessible à l'homme :

O.....	47.29	C.....	0.22
Si	27.21	H.....	0.20
AL.....	7.81	P.....	0.10
Fe.....	5.46	Mn.....	0.08
Ca.....	3.77	S.....	0.03
Mg.....	2.68	Ba.....	0.03
K.....	2.40	N.....	0.01
Na.....	2.36	Cl.....	0.01
Ti.....	0.33		

On ne le rencontre jamais à l'état libre dans la nature, mais à l'état de dioxyde cristallisé ou amorphe O_2Ti . L'oxyde naturel est trimorphe. Il est quadratique dans le rutile; également quadratique, mais avec des angles secondaires différents et d'autres propriétés, dans l'anatase; il est orthorhombique dans la brookite. De ces trois variétés, la plus fréquente est le rutile, qui est isomorphe avec le zircon $(Zr, Si) O_2$, la thorite

(Th, Si)O₂, et la cassiterite SnO₂, ce qui est un des arguments les plus anciens en faveur du rapprochement des cinq éléments tétravalents : Silicium, Titane, Zirconium, Thorium, Etain.

Le rutile se trouve en grains dans les schistes cristallins, le granite, la diorite et les calcaires grenus, à l'état microscopique dans les schistes cristallins, en petites aiguilles dans les schistes argileux.

On le rencontre enfin, en inclusions aciculaires, dans le quartz, le feldspath, le mica.

Aux côtés des minerais ferrugineux, on trouve le titane, à l'état de mélanges de ferrotitanates et d'oxydes de fer, tels que l'ilmenite, fer titané, TiO₂Fe, avec des quantités variables d'oxyde de fer, élément des roches éruptives et des schistes cristallins, tels que la nigrine, l'isérîte. Comme minerais, il faut encore mentionner la polycrase, la brookite, la perowskite TiO₂Ca, cubique, élément microscopique violet ou jaune brun des basaltes à mélilite, leucite ou nepheline; la titanite ou sphène SiO₂, TiO₂, OCa monoclinique, produit d'altération du rutile, rencontrée dans les roches à bornblende (diorite), dans les roches de surface, dans les schistes cristallins des calcaires grenus, et donnant comme produit de décomposition le leucoxène, au voisinage des minerais de fer titanifères; et enfin les combinaisons avec les terres rares dans les minerais de niobium et de tantale (yttrotantalates).

A l'état disséminé, le titane figure fréquemment dans les roches cristallines, sous forme d'inclusions de rutile impur, ferrugineux, de cheveux de Vénus dans le quartz, ou de sphène dans maintes roches amphiboliques ou pyroxéniques. Il est en général présent dans les mica-schistes, les schistes argileux, les basaltes, le trapp, par-

ticulièrement dans les minerais niobifères. Ces deux formes de diffusion du titane, étant difficilement solubles, vont se retrouver dans les produits d'altération des roches cristallines, en particulier dans les argiles, depuis les kaolins réputés les plus purs jusqu'aux argiles les plus grossiers.

Voici, d'après TRUCHOT (1), une série de teneurs en titane relevée dans des analyses d'argile :

Argiles de la Nièvre	de 0,04 à 1,86 %	de O_2Ti
Argiles de l'Orne	de 0,21 à 1,80 %	—
Argiles de Seine-et-Marne..	de 0,96 à 2,08 %	—
Argiles du Midi de la France	de 0,89 à 1,79 %	—
Argiles belges	de 0,31 à 0,55 %	—
Kaolin ordinaire du Limou-		
sin	0,16 %	—

Dès 1835, BRETT et BIRD (2) l'ont trouvé dans une terre réfractaire; le résultat fut contesté plus tard par WOHLER.

DAMOUR et DESCLOIZEAU (3) trouvent, en 1857, du titane dans plusieurs échantillons de sable.

RILEY (4), en 1865, donne pour les argiles une teneur de 0,42 à 1,05 % de TiO_2 .

RICH APJOHN (5), en 1872, le dose dans les basaltes, et indique une teneur de 0,91 à 1,58 %.

En 1888, J. F. MC CALEB et DUNNINGTON (6) eurent l'idée de le doser dans des échantillons de terre provenant de divers points de l'Amérique, et, en 1892, DUNNINGTON donne des résultats de dosage sur des échantillons provenant des cinq continents, de 0,42 à 3,17 %. Il en conclut à la présence générale du titane.

A. B. GRIFFITH (7) a trouvé, en 1903, 0,68 % de TiO_2 dans la cendre volcanique de la Montagne Pelée.

ULMANN et J. W. BOYER (8), en 1904, ont déterminé la teneur en TiO_2 de 31 roches argileuses et trouvé qu'elle varie entre 0,03 et 0,26 %.

G. VOGT (9), en 1904, a recherché et dosé le TiO_2 dans plus de 50 échantillons et l'a toujours trouvé en quantités variables.

PELLET et FRIBOURG (10), en 1905, ont dosé le TiO_2 dans plusieurs échantillons de terre, et concluent à la présence du titane dans le sol en quantité variable.

W. MC GURGE (1), en 1913, examinant des sols provenant des îles Hawaï et destinés à la culture des pins, y a trouvé du TiO_2 en très grandes quantités, jusqu'à 32 % ; le sol normal de Hawaï en contiendrait 5 %. Mais, en 1914, L. A. STEINKÖNING (12) n'a trouvé que 0,49 à 3,38 % de TiO_2 dans les échantillons de terre qui furent examinés.

CAVAZZI (13), en 1918, dose le TiO_2 dans plusieurs cendres volcaniques (pouzzolanes).

En 1920, GEILMANN (14) trouve une teneur variant de 0,05 à 1,008 % de TiO_2 dans 30 échantillons de terre.

D'après cet auteur, les teneurs les plus élevées se trouvent dans les argiles (1 %) ; viennent ensuite les terres limoneuses, les sables et les calcaires.

En 1921, BLANCK et GEILMANN (15) indiquent pour les argiles une teneur moyenne de 0,885 %, et pour les kaolins 0,284 % de O_2Ti .

GRIFFITH-JONES (16) (1923) l'a signalé dans les alluvions du Nil.

La dissémination extrême du titane est soulignée par une statistique de l'inspection géologique des Etats-Unis ; sur un lot de 800 roches analysées, 784 (17) contenaient du titane.

J. DE LAPPARENT (18), en 1930, a noté la teneur relativement forte en titane des bauxites de la France méridionale (3 à 6 % de TiO_2) ; elle s'explique très bien par les cristaux de rutile et d'anatase qui forment pour la plus grande part la poussière de minéraux de haute réfringence présents dans ces roches.

En bien des cas, par le passage qu'on peut saisir de poussières fines à des poussières plus grossières mettant en évidence le caractère de leurs matériaux, on se convainc de l'origine détritique des minerais de titane. Incorporés primitivement aux sédiments calcaires dont proviennent, par décalcification, les bauxites méditerranéennes, ils sont un résidu des argiles de décalcification qui n'a pas évolué lors de la constitution même de la bauxite.

Mais s'il en est ainsi fréquemment, on constate parfois que les acides titaniques cristallisés sont de néoformation et datent du temps d'élaboration de la bauxite.

Dans le cas des bauxites issues des coulées basaltiques du Dekkan, dans l'Inde, il faut rechercher la source du titane dans les fers titanés (Ilménites), primitivement contenus par les basaltes et libérés sur place.

II. — Le titane dans le règne végétal

Dans le règne végétal, la présence du titane paraît constante, si l'on en juge par les résultats obtenus par différents auteurs.

CZAPEK (19) déclare que le titane aurait été décelé pour la première fois dans les cendres de plantes par ADER HOLD (1852).

JACKSON, en 1853, l'y trouva également, et, en 1896, C. E. WAIT (20) indique les chiffres suivants :

Bois de chêne	0,31 %	d'acide titanique
Pommier.	0,21 %	—
Pomme	0,11 %	—

LIPPMANN (21), en 1897, a trouvé 0,12 % de TiO_2 dans la mélasse provenant de la fabrication du sucre de canne.

PELLET et FRIBOURG (22), en 1915, ont dosé le titane dans les plantes et cendres de plantes, et notamment dans les cendres de canne d'Égypte, où ils ont trouvé 0,17 % de TiO_2 . Ils n'en ont pas trouvé, par contre, dans la betterave du Nord.

TRAETTA-MOSCA (23), en 1913, soupçonne la présence de titane chez les plantes qui poussent sur les sols contenant cet élément, et le trouve dans les cendres des feuilles de tabac de Kentucky.

CORNEC (24), en 1919, le décele au spectroscope, dans les cendres de laminaires.

GEILMANN (25), en 1920, en utilisant la méthode de WELLER, a trouvé dans les cendres de plantes une teneur allant de traces jusqu'à 0,27 %. Le titane serait en plus fortes proportions dans les plantes vertes.

Enfin, en 1929, G. BERTRAND et M^{me} VORONCA SPIRT (26), avec une méthode analytique analogue, ont recherché le titane dans de nombreuses espèces végétales, phanérogames et cryptogames.

Comme conclusion de leurs travaux, ces deux auteurs ont reconnu la présence du titane dans toutes les plantes phanérogames; il y en a généralement assez pour le doser dans les divers organes (sauf exception, entre quelques centièmes de milligramme et 5 à 6 mg. par kg. de matière fraîche). Les plantes vertes et les feuilles sont en général très riches en titane; les feuilles les plus vertes sont plus riches que les moins vertes; les tiges et les bois sont moins riches que les feuilles. Les racines sont encore assez riches. Les tubercules et fruits sont en général très pauvres, ainsi que les noyaux, les graines.

Chez les plantes cryptogames, le titane se rencontre ordinairement à un taux voisin du millionième par rapport à la matière fraîche; mais il y a des espèces de champignons où le titane, dont la présence reste à démontrer, ne peut être qu'en proportion beaucoup moindre, au moins dix fois plus petite que dans le cas général.

Plus récemment (1937), P. DOYARD (27) a appliqué une méthode semblable au dosage du titane dans le *Chlora perfoliata*, et trouvé 2,5 à 2,7 mg. de O₂Ti pour 100 gr. de feuilles sèches, la teneur s'abaissant à 0,8-1 mg. dans les racines.

Les observations que nous venons de rapporter posent un double problème : comment le titane est-il assimilé par les plantes, quand la pétrographie nous le montre si rebelle à la mise en solution, à l'entraînement par les eaux, et quel rôle physiologique peut jouer le titane plus abondant dans les parties vertes que dans les autres, au point d'être indosable dans certains champignons?

III. — Le titane dans le règne animal

G. O. RESS (28), en 1835, prétendit avoir décelé le titane dans le sang humain, et les surrénales; le titane accompagnerait le fer; mais ces résultats ont été infirmés par MARCHAND (29) (1839) qui n'a pas pu le déceler dans un demi-litre de sang humain, ni dans les surrénales.

BASKERVILLE (30), en 1899, a donné, pour les cendres de certains organes, les résultats suivants :

	Pourcentage de cendres en TiO_2 (en grammes)
Os de bœuf	0.0195
Viande de bœuf	0.13
Os de l'homme	Traces
Muscles humains	0.0325

HOWE (31) a contesté toutefois la présence du titane dans les muscles.

SCHOOF (32), en 1922, n'a pas trouvé de titane dans le foie, la rate, les reins, la vessie, le cœur des cobayes, auxquels de l'oxyde de titane avait été administré pendant 30 jours, par la bouche, à raison de 0 gr. 20 par jour. Toutefois, l'intestin et l'estomac en contenaient.

RAGNER BERG (33), en 1925, a trouvé des traces de titane dans les urines.

D'après BERTRAND et VORONCA SPIRT (34), la présence du titane chez les animaux n'est pas constante. On le retrouve surtout chez les animaux de grande taille. Chez ces derniers, le foie est le plus riche. Chez les animaux de petite taille, les résultats ont été négatifs. Les poissons en contiennent peu ou pas. Les mollusques sont en général riches, en particulier les moules, les huîtres.

Récemment, L.-C. MAILLARD et J. ETTORI (35) ont dosé le titane chez les mammifères, par une technique en partie nouvelle et une réaction colorimétrique dont ils amélioreraient la sensibilité. Leurs résultats confirment la présence du titane dans les muscles de l'homme et des mammifères, et la teneur serait voisine de 8 γ pour 100 grammes de tissus frais, de 3 γ pour 100 grammes de sang. Leurs conclusions sont d'ailleurs les suivantes :

La présence du titane est générale dans toutes les parties des mammifères : le taux est variable et peut s'élever à 11 γ , 5 pour 100 grammes de substance fraîche dans un jaune d'œuf; chez l'homme, les taux maxima se rencontrent dans la rate et la surrénale.

IV. — Le titane dans les eaux minérales

L'abondance du titane dans le règne minéral incitait à rechercher sa présence et à le doser dans les eaux minérales; les travaux relatifs à ce sujet sont peu nombreux, et, contrairement aux recherches faites dans le domaine biologique, ils se bornent, à une exception près, à signaler la présence de l'élément.

Le titane a été signalé pour la première fois dans les eaux de Neyrac, petite station de l'Ardèche; en 1852, MAZADE (36) y dosait en même temps l'yttrium, le cérium, le lanthane, le glucinium et le didyme. On se demande encore si ce chimiste disposait des moyens nécessaires pour identifier et doser de tels éléments. Ses conclusions, qui soulevèrent de violentes discussions, furent confirmées par Henry OSSIAN (37) en 1858.

En 1859, FRESSENIUS (38) le rencontre à nouveau dans les eaux de Wildungen.

En 1904 (39), AUERBACH décèle dans les eaux minérales riches en CO_2 libre, de l'acide titanique libre et non dissocié.

G. et J. BARDET (40), dans le rapport présenté au IX^e Congrès d'hydrologie de Madrid (1913), relèvent la nomenclature des eaux minérales étrangères dans lesquelles a été mentionnée la présence du titane. Ils citent en particulier la liste du Baderbuch où, sur 48 analyses de sources, 14 mentionnent le titane. Ce sont :

Eaux bicarbonatées terreuses : Schwalheim (SORME, 1904), Wildungen (1852);

Eaux bicarbonatées alcalines : Arienher (HINTZ, 1897), Buresborm (HINTZ, 1904), Honningen, Neuenahr;

Eaux chlorurées sodiques : Creffeldersprudel, Orb, Sodenam Taunus, Wiesbaden;

Eaux ferrugineuses : Dribourg, Pyrmont, Konneburg;

Eaux sulfurées : Neundorf;

Italie :

Eaux bicarbonatées terreuses et bicarbonatées;

Chlorurées ou sulfatées : Basilicata;

Faiblement minéralisées : Fontanelle;

Sulfurées et chlorurées sulfurées : Cesaria.

Les métaux étudiés sous le rapport de ces auteurs étaient l'antimoine, l'argent, l'arsenic, le bismuth, le cobalt, le chrome, le cuivre, l'étain, le gallium, le germanium, le cérium, le mercure, le molybdène, le nickel, l'or, le palladium, le platine, le plomb, le thallium, le tungstène, le zinc et le titane. Et ils écrivent : « En faisant le relevé des analyses (Leipzig, 1907) qui figurent dans le Baderduch (41), nous constatons d'abord que le strontium, le baryum et le zinc, parfois même le titane et le bore, se présentent dans une grande quantité de sources en quantité suffisante pour être dosés. »

Et plus loin ils ajoutent : « Le titane est un des métaux les plus communs; il accompagne presque toujours le fer dans les terrains; on pourrait donc s'attendre à le trouver couramment; il n'en est rien. Sa présence est constante dans les boues, mais rare dans les eaux. Nous l'avons trouvé dans les eaux d'Aix (les trois sources), de Luchon, de Saint-Laurent, de Nancy, de Santenay, de Vichy. Toutes ces eaux sont d'origine profonde et thermale (sauf Santenay); elles naissent dans

les terrains cristallins. On trouve le titane dans 12 sources sur 48 examinées », par la méthode spectroscopique.

Dans « L'analyse des eaux thermales de Vichy », de MOUREU, LEPAPE, URBAIN, BARDET, on lit : « Des essais de séparation faits sur la silice de 100 litres d'eau ne nous ont pas donné de résultats. Les essais colorimétriques faits sur l'extrait de la source Chomel nous ont donné une teneur d'environ 0 mg. 1 par litre, cependant que les quantités de manganèse et d'aluminium étaient respectivement de 0 mg. 08 et de 0 mg. 09. »

Enfin, bien que ces résultats ne concernent plus des eaux minérales, il faut signaler que A. SCHWAGER (43) en a trouvé des traces dans les eaux du Danube, et que F. A. GOOCH et J. E. WHITFIELD (44) ont conclu à son absence dans les eaux de Yellowstone National Park. En 1844 (45), CLARKE n'a pas pu le déceler dans l'eau de mer. En 1922, GRIFFITH-JONES, sur 100 litres d'eau filtrée et évaporée provenant du Nil, n'a pu trouver de titane.

En résumé, la très grande dissémination du titane dans les roches et les sols est un fait bien établi. Sa présence chez les végétaux n'est pas douteuse, mais son rôle est mystérieux. Dans le règne animal, les observations sont encore trop peu nombreuses pour fournir des indications assez générales. Pour les animaux comme pour les végétaux, il faut enregistrer des résultats contradictoires qui nécessitent une critique serrée des méthodes analytiques. Quant aux indications relatives aux eaux minérales, elles sont très minces; on peut dire que l'ordre de grandeur de la teneur en titane de ces eaux reste inconnu. Là aussi, une mise au point des microdosages du titane s'impose.

CHAPITRE II

LES PROCÉDÉS DE DÉTECTION ET DE DOSAGE DU TITANE

I. — Procédés physiques

EMPLOI DU SPECTROSCOPE POUR LA RECHERCHE DU TITANE

L'étude des spectres du titane a été faite par de fort nombreux auteurs. Ne voulant pas entrer dans les détails, nous laisserons de côté le spectre de flamme et nous ne citerons que ce qui concerne la description des spectres d'étincelle, des spectres d'arc, et des spectres de rayons X.

1° *Spectres d'étincelle.* — L'étude du spectre d'étincelle a montré que les raies ultimes sont 3349,6 Å; 3361,4; 3372,9; 3685,37; 3759,4; 3761,5, et que la raie caractéristique est 3200 Å, d'après le traité de Pascal (47).

En 1918, DE GRAMMONT (48) a donné une étude fort détaillée de ce spectre; des planches photographiques illustrent le mémoire. La méthode employée par l'auteur était la suivante : l'oxyde de titane O_2Ti est mélangé avec les carbonates alcalins et placé dans une cuillère. On soumet alors ce mélange à l'action d'une étincelle condensée. On peut aussi faire jaillir l'étincelle entre deux fragments d'aciers spéciaux au titane.

Les spectrographes utilisés sont : l'un à prisme en crown, et l'autre avec prisme de quartz. Les raies de grande sensibilité sont :

Sensibilité

	4/100.000	2/100.000	1/100.000
3383,9.	?		
3372,9.	+	+	
3361,4 (P)	+	+	
3349,5.	+	+	+
3349,2.	?		
3342,0.	?		

2° *Spectres d'arc.* — C'est par l'intermédiaire des spectres d'arc que BARDET (49), en 1914, rechercha le titane dans les eaux minérales. Cet auteur concentre les eaux; le dépôt obtenu est traité pour la séparation des cations par les procédés habituels. Les précipités des quatre groupes analytiques sont examinés séparément au spectroscope (spectre d'arc). Les raies choisies pour le titane sont :

Å	Intensité
3371,6	10
3377,7	10
3998,8	20
4999,7	20
5210,6	20

Les raies du titane sont très sensibles entre 2500 Å et 3500 Å, et les mesures peuvent être exactes à 3/10 Å près. L'auteur utilisait le spectre du fer comme spectre de comparaison, et la durée de pose était de 10 à 15 secondes. Comme conclusion de ces travaux, BARDET indique que le titane est relativement rare dans les eaux minérales.

En 1926, PORLEZZA et DONATI (50) présentent un mémoire résumant les travaux de quelques auteurs sur l'identification du titane et sa détermination quantitative au moyen des spectres d'arc et mentionnant dans un tableau les indications suivantes : sensibilité des raies d'après SOLLOCK et LÉONARD, sensibilité des raies de GRAMMONT, intensité des raies d'après KAISER et d'autre part d'après EXNER et HASEKEK.

3° *Spectre de rayons X.* — En 1930, TRILLAT (51) indique une méthode permettant de rechercher les traces de titane dans les aciers. La substance est soumise au bombardement électronique dans un tube de COOLIDGE : elle joue un rôle d'anticathode, celle-ci étant interchangeable.

4° *Spectres d'absorption d'une combinaison de titane et d'orcanette.* — En 1900, FORMANK (52) étudie les spectres d'absorption des sels de titane, spectres obtenus en présence d'orcanette.

On fait digérer la racine d'orcanette dans l'alcool à 95°. On a un liquide rouge qui doit être dilué. Par addition d'une ou deux gouttes de solution alcoolique de chlorure de titane à l'orcanette, il se forme une combinaison d'abord bleue, puis rouge, dont le spectre d'absorption a pour raie principale : 627,1, et pour raies secondaires 578,2; 535,0; la solution ne contenant pas d'ammoniaque.

*
**

Conclusion : si, à l'heure actuelle, la spectrographie n'a pas permis la détermination certaine de la quantité de titane mise en œuvre, on peut néanmoins supposer que ce résultat sera un jour atteint. Ce mode de dosage, qu'on doit considérer avec réserve, ne pouvait donc pas être suivi dans ce travail; mais peut-être est-il la méthode de l'avenir?

II. — Procédés chimiques

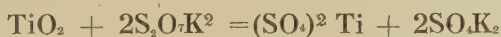
A) RAPPEL DE NOTIONS SUR LA CHIMIE DU TITANE

Le titane est un métal gris, semblable au fer; chauffé à l'air, il passe à l'état d'oxyde titanique blanc TiO_2 , mais on connaît toute une série d'oxydes :



Les oxydes Ti_2O_2 et Ti_2O_3 forment des sels auxquels correspondent les cations Ti^{++} et Ti^{+++} colorés en violet, et qui passent facilement au moyen d'un oxydant à l'état de dérivés du bioxyde (cation titanique Ti^{++++} , quadrivalent et incolore). L'oxyde le plus important est le bioxyde de titane, qui joue le rôle tantôt d'une base, tantôt d'un anhydride.

Le bioxyde de titane naturel (rutile, brookite, anatase) n'est soluble dans aucun acide. Pour le rendre soluble, on le transforme en sulfate de titane par fusion avec du pyrosulfate de potassium.



La masse fondue se dissout facilement dans l'eau froide légèrement acidulée par l'acide sulfurique. Le moindre échauffement de la masse, favorisant l'hydrolyse pendant la dissolution, reprécipite l'acide titanique.

L'anhydride titanique TiO_2 est soluble dans l'acide sulfurique concentré additionné d'acide fluorhydrique.

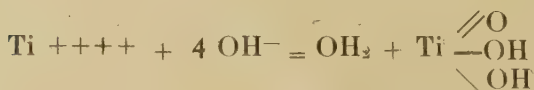
Les solutions sulfuriques contiennent un acide qui précipite en fins cristaux, dans les solutions sulfuriques concentrées de TiO_2 , quand on les charge de SO_4Na_2 .

Les dissolutions sulfuriques d'acide titanique déposent, par addition d'eau, des précipités blancs, instables ou amorphes suivant la température et l'acidité du milieu, mais toujours constitués par des sulfates basiques, celui qui se forme à froid en solution très diluée répondant à la formule $5\text{TiO}_2\text{SO}_3\cdot 5\text{OH}_2$ (BLÖWEL, 1899).

Les dissolutions sulfuriques d'acide titanique, quand elles sont additionnées d'eau oxygénée, prennent une coloration jaune orangé qu'on attribue généralement à l'anhydride pertitanique TiO_3aq , mais qui ne serait d'après BILLY (59) qu'une combinaison d' H_2O_2 et de peroxyde Ti_2O_3 .

L'ion OH (potasse, soude, ammoniacque) précipite à froid l'acide orthotitanique blanc gélatineux $\text{Ti}(\text{OH})_4$, presque insoluble dans un excès de réactif, facilement soluble dans les acides minéraux.

Si l'on opère à chaud, cet acide ortho est déshydraté en acide métatitanique

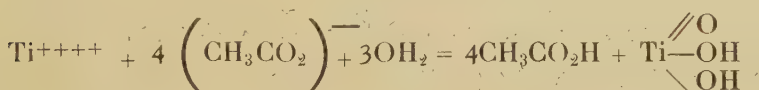


qui se dissout très difficilement dans les acides étendus. Par une longue digestion avec l'acide chlorhydrique ou sulfurique concentré, il repasse peu à peu à l'état de cations.

En calcinant l'un ou l'autre de ces acides, on obtient l'anhydride TiO_2 , qui, peu soluble dans HCl concentré, se dissout par contre facilement dans SO_3H_2 concentré et chaud.

Le sulfure d'ammonium et le carbonate de baryum précipitent, comme la potasse et l'ammoniaque, à froid, l'acide orthotitanique facilement soluble dans les acides, à chaud, l'acide métatitanique difficilement soluble. Le titane ne précipite pas par le sulfure d'ammonium en liqueur lactoammoniacale (différence avec le fer).

L'anion acétique (acétate alcalin) précipite à l'ébullition en milieu neutre ou acétique tout le titane quantitativement à l'état d'acide métatitanique.



Il se forme transitoirement de l'acétate de titane, qui est hydrolysé complètement.

Non seulement l'acétate de titane est hydrolysé facilement, mais tous les sels de titane le sont aussi, et cette propriété très générale des sels de titane est utilisée pour la séparation de ce corps.

L'anion hyposulfureux S_2O_3 précipite à chaud tout le titane à l'état d'acide métatitanique.

L'ion $\text{PO}_4\text{H} = (\text{PO}_4\text{HNa}_2)$ précipite du phosphate basique de titane PO_4TiOH soluble dans les acides minéraux, insoluble dans l'acide acétique.

L'anion ferrocyanure (K) donne, en solution légèrement acide, un précipité brun.

Le tanin donne un précipité volumineux brunâtre qui devient bientôt orangé.

Le zinc et l'étain donnent en solution acide, de préférence chlorhydrique, une coloration violette due au cation Ti^{+++} . Le cation titanique Ti^{++++} n'est réduit ni par l'hydrogène sulfuré, ni par l'acide sulfureux.

Perles : les composés de titane ne colorent pas la perle de borax ou de sel de phosphore en flamme oxydante; par un chauffage prolongé en flamme réductrice, la perle devient jaune à chaud, et violette à froid. Par addition d'un peu d'étain, la coloration violette apparaît plus vite. L'addition de fer donne une perle dont la coloration varie entre le brun et le rouge.

Calcination : par fusion de l'acide titanique avec le carbonate de sodium, on obtient le métatitanate de sodium insoluble dans l'eau froide, facilement soluble par contre dans les acides. L'eau chaude décompose le sel de sodium avec séparation d'acide métatitanique, très difficilement soluble dans les acides étendus.

Fondu avec les carbonates alcalins, il donne un titanate alcalin, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique (différence avec le zirconium).

L'oxyde de titane, comme nous l'avons déjà dit, se dissout très bien dans cinq ou six parties de bisulfite de potassium ou d'ammonium. La masse fondue reprise par l'eau reste absolument limpide. Il se dissout facilement dans le fluorhydrate de fluorure de potassium, et, en reprenant par l'acide chlorhydrique, on obtient une solution complète.

Le fluorure de titane évaporé avec de l'acide sulfurique et calciné se transforme quantitativement en bioxyde (différence avec le silicium) :



La solution fluorhydrique additionnée d'acide sulfurique et chauffée ne dégage pas de fluorure de titane, ce qui permet de le séparer de la silice.

B) PROCÉDÉS DE MISE EN SOLUTION ET DE SÉPARATION DU TITANE

Mise en solution. — On peut faire une fusion aux carbonates alcalins ou avec du nitrate de sodium, ou encore avec du sulfate acide de potassium, avec ou sans addition de fluorure de sodium. Comme dans les attaques industrielles de rutil, on termine par une addition sulfurique. Le mélange de fluorure et d'acide sulfurique donne un fluotitanate soluble; on volatilise en même temps la silice si l'on chauffe à sec (CAVAZZI) (54).

RÖHL (55) prend un mélange de CO_3Na_2 et MgO . Pour de faibles quantités, la fusion au bioxyde de sodium donne le peroxyde, qui peut être dosé colorimétriquement en solution sulfurique.

Enfin, pour éliminer quelques éléments étrangers, on peut attaquer par le chlore sec au rouge, par le gaz ClH , et le protochlorure de soufre, par COCl_2 , qui éliminent tous les éléments à chlorures volatils, par le phosphate de NH_4 et HCl .

Séparation du titane et du fer. — Cette importante opération peut se réaliser de façons diverses.

On peut faire une réduction en solution sulfurique diluée, par l'hydrogène sulfuré, après avoir fait passer le titane dans un complexe par le tartrate d'ammonium (ROSE) (56). Le fer précipité est ainsi éliminé. Le titanotartrate est détruit par calcination, par le permanganate, ou l'acide nitrique fumant.

K. SCHROËDER (57), BELLUCCI et GRASSI (58), LUNDELL et KNOWLES (59), THORNTON (60), proposent de précipiter le titane du complexe par le cupferron, sel d'ammonium de la nitrosophénylhydroxylamine. Si le fer est en grand excès, on peroxyde le titane en solution froide acide par le perhydrol; puis on précipite le fer par la potasse.

On peut aussi employer la méthode électrolytique.

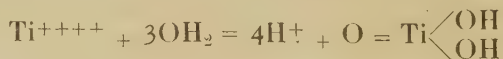
La solubilité du Cl_2Fe dans l'éther est aussi utilisée avec succès et la volatilité fait l'objet de deux méthodes.

BORNEMANN et SHORMEISTER (61) précipitent le titane par le cyanure de potassium ammoniacal, le fer reste à l'état de complexe dans la solution réduite par le bisulfite.

JAMIESON et WRENSHALL (88) séparent le titane à l'état de phosphate en présence de fer divalent.

La facile hydrolyse à l'ébullition des solutions de titane tétravalent en fait la méthode la plus employée après réduction du fer. Certains opèrent dans la liqueur de sulfate, d'autres dans celle de chlorure, d'autres enfin précipitent plus rapidement par l'acétate. Voici une technique :

On fond les oxydes des métaux titane, fer (également alumine et chlorures pour lesquels cette méthode de séparation convient) avec du pyrosulfate de potassium. On dissout dans l'eau froide la masse fondue et on chauffe à l'ébullition. Tout le titane précipite à l'état d'acide métatitanique, facile à filtrer :



tandis que les autres métaux restent en solution à l'état de cations.

Cette réaction, comme toutes les hydrolyses, est reversible : aussi la meilleure façon de procéder consiste-t-elle, comme toujours (loi d'action de masse), à éliminer presque complètement les cations hydrogène, à employer un grand excès d'eau et à opérer à l'ébullition : on traite à froid par le CO_2Na_2 jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité persistant d'acide orthotitanique ; on ajoute goutte à goutte SO_3H_2 étendu jusqu'à ce qu'on ait dissout de nouveau le précipité ; on étend avec beaucoup d'eau (pour 1 cg. de bioxyde de titane, on doit employer de 300 à 500 cc. d'eau) et on chauffe une demi-heure à l'ébullition. L'acide métatitanique ainsi obtenu est grenu et facile à filtrer, tant que la solution contient un peu d'acide libre. Le lavage à l'eau pure donne souvent une liqueur trouble : aussi faut-il ajouter à l'eau de lavage un peu de SO_3H_2 étendu.

Le procédé à la lessive de soude laisse passer un peu de titane. Il est cependant employé. La fusion aux carbonates alcalins du mélange d'oxydes a moins d'inconvénients que le procédé précédent.

Le titane peut être précipité à l'état de phosphate, mais la filtration est pénible. L'aluminium reste dissous dans un complexe de l'acide formique.

Il est possible cependant de réaliser une précipitation fractionnée. Gooch (62) a opéré en liqueur acétique à 0,10 %, mais l'aluminium souille le précipité de titane ; Moser et Iranyl (63) opèrent en liqueur ClH additionnée de sulfate et de bromate de potassium. On peut aussi précipiter le titane par l'ammoniaque en entraînant dans un complexe l'aluminium par l'acide sulfosalicylique.

Séparation du zirconium et du titane. — On précipite le zirconium en phosphate après peroxydation du titane par H_2O_2 en liqueur sulfurique.

Certains cherchent l'acidité optima pour empêcher la précipitation du titane. BROWN et MADDEN (64) séparent ultérieurement le titane du filtrat à l'état de phosphate.

DITTRICH et FREUND (65) ont utilisé la différence de solubilité des salicylates dans l'eau bouillante. POWELL et SCHOELLER (66) précipitent le titane par le tanin ; SMITH et JAMES (67) séparent le Zn par l'acide sélénieux après peroxydation du titane par H_2O_2 avec la même technique. MOSER et LESSING (68) remplacent l'acide sélénieux par l'arséniate de sodium, et appliquent ce procédé au celtium. WENGEL et MOREL (69) reconnaissent la précipitation du zirconium par H_2O_2 seule.

HEADDEN (70) effectue la séparation par FH (le sel F·Zr est soluble). DITTRICH et FREUND, DITTRICH et POHL (71) hydrolysent la liqueur sulfurique de titane par le thiosulfate, l'acétate de sodium, le sulfate d'ammonium en présence de SO_2 . ARKEL et DE BOER (72) séparent par distillation fractionnée les composés d'addition après chloruration en milieu anhydre.

Élimination du niobium et tantale. — La liqueur provenant d'une fusion au bisulfate de sodium avec reprise à l'eau est traitée par le salicylate de sodium, qui laisse le titane en solution.

Séparation du titane en présence de chrome et de vanadium. — Le chrome en solution acide n'est pas précipité par le cupferron. Le titane précipite. Le vanadium est recueilli à l'état de vanadate alcalin soluble ou de thiovanadate alcalin après fusion aux carbonates, ou avec un mélange de carbonate et de soufre.

Séparation du titane et de l'acide phosphorique. — En plus de la séparation par la fusion alcaline, THORNTON (73) préconise l'emploi du cupferron en liqueur sulfurique en présence d'acide tartrique.

Elimination de la silice. — Elle a lieu soit à l'état de fluorure volatil en présence de SO_2H_2 , soit à l'état de silicate soluble après fusion aux carbonates alcalins. Si l'on emploie la première de ces méthodes, une précaution indispensable s'impose.

Le titane donne en effet, aussi bien que le silicium, un fluorure volatil. RILEY, le premier, signala la volatilisation de l'acide titanique sous cette forme. L'acide titanique se dissout dans l'acide fluorhydrique en donnant un liquide sirupeux, lequel, évaporé, produit une masse écaillée, à l'éclat perlé, constitué, semble-t-il, par de l'acide hydrofluotitanique $\text{HF}\cdot\text{Ti}$. De cette masse chauffée au rouge sombre, il se dégage des vapeurs blanches de fluorure de titane, donnant une flamme blanche éclatante. D'après les expériences de TRUCHOT (74), la perte en titane ainsi volatilisé peut être considérable.

Au contraire, si, avant de calciner pour chasser le fluorure de silicium dans le cas d'un mélange de SiO_2 et de TiO_2 , on reprend deux fois successives par SO_2H_2 , au bain de sable, et que l'on calcine ensuite, il n'y a aucune perte en titane. Cette remarque est intéressante, car certains auteurs considéraient que le résidu obtenu, dans l'analyse de certaines roches, ou même de certaines eaux (TOUPLAIN), était constitué par de l'oxyde de titane; il importe de souligner que, si la technique préalable indiquée n'a pas été observée, il ne reste dans le résidu qu'une partie de cet oxyde.

Elimination de l'acide borique. — Après fusion alcaline, BRADLEY (75) distille le filtrat avec de l'alcool méthylique et SO_2H_2 .

LUNDELL et KNOWLES (76) emploient la méthode au cupferron pour précipiter le titane, sans entraîner l'acide borique.

Elimination du celtium et du zirconium. — A. R. POWELL et W. R. SCHOELLER (77) signalent une séparation du titane d'avec le celtium et le zirconium par précipitation du titane par le tanin à partir d'une solution neutralisée d'oxalate à demi saturée de chlorure d'ammonium.

En répétant l'opération, on a une précipitation quantitative du titane n'entraînant que des traces de zirconium.

Ils indiquent également des procédés de séparation du titane des autres éléments : par hydrolise, par un mélange de bromure et de bromate, par l'acide sulfosalicylique, par le tanin, l'antipyrine en solution sulfurique, et SCHWARZ (78) signale enfin un mode de précipitation par l'acide sélénieux. La réaction est quantitative, et le sélénite formé peut libérer par évaporation toute la quantité de SeO_3H_2 . Le titane quadrivalent avec un excès de sélénite de titane donne un précipité rouge amorphe. En présence d'acide oxalique, H_2O_2 , Cl , HCl , on évite la précipitation. Tungstène, molybdène et vanadium donnent des complexes jaunes solubles avec H_2SeO_3 , mais le titane forme des sélénites insolubles, et ceci offre des possibilités de séparation entre ces divers métaux.

Enfin, R. BERG et TEITELBAUM (79) emploient une méthode de séparation, servant même au dosage du titane, au moyen de l'orthoxyquinoléine. Il y a formation d'un complexe $(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_2\text{TiO}_2\cdot 2\text{OH}_2$, insoluble dans l'eau, en milieu acétoacétique, tartroalcalin ou tratroammoniacal.

La sensibilité donnée par les auteurs est 3.10^{-5} , soit 3,3 μg . de titane par cm^3 de solution.

Les mêmes auteurs emploient également la 5.7-dichloro-8-oxyquinoléine et obtiennent un précipité de titane

(sensibilité 3.10^{-5}). La 5-chloro-7-iodo-8-oxyquinoléine précipite Ti en solution acétique (sensibilité 1×10^{-6}). La technique indiquée par les auteurs est la suivante : une solution de titane, additionnée d'un excès d'acide tartrique en quantité suffisante pour former un complexe, d'acétate de sodium, d'ammoniaque, pour neutraliser à la phtaléine, et d'acide acétique pour acidifier, est chauffée à 60° . On y ajoute une solution alcoolique à 3 % d'orthoquinoléine en excès pour former une combinaison d'oxyquinoléate de titane en cristaux microcristallins. Le dépôt est filtré à chaud et lavé. Cette méthode est considérée comme une des meilleures pour l'isolement du titane.

Les dérivés halogénés de l'oxine, que nous avons cités plus haut; sont des réactifs spécifiques, dans les conditions expérimentales ci-dessus indiquées, du cuivre, du mercure, du fer, du titane; et l'introduction du brome à la place du chlore permet d'obtenir un nouveau réactif, dont les possibilités d'application sont meilleures, car elle augmente la sensibilité et permet la séparation de métaux tels que le cuivre, le fer et le titane. Il résulte de la différente stabilité des complexes de ces trois métaux que l'acide oxalique empêche la précipitation du fer et du titane, ce qui permet la séparation du cuivre, tandis que les acides tartrique, malonique et citrique ne font qu'empêcher la précipitation du titane.

Pour appliquer cette méthode à la séparation du titane, il faudrait traiter la solution par la bromoxine en présence d'acide oxalique; le fer et le titane resteraient en solution. Un nouveau traitement, en présence d'acide tartrique, ne laisserait en solution que le titane; ce dernier serait capté seul, en l'absence des autres éléments minéraux entraîna- bles.

Nous avons insisté plus spécialement sur cette dernière méthode, car elle nous offre un exemple de capture du titane par un réactif autre que celui que nous avons utilisé dans notre travail, et parce qu'elle fait ressortir également l'emploi de l'acide tartrique, comme agent de séparation du fer et du titane.

En résumé, l'étude de la précipitation du titane fait apparaître que, pour isoler cet élément, il est nécessaire de procéder successivement à de fort nombreuses séparations d'avec les autres éléments. Il n'y a pas, en effet, parmi les techniques étudiées jusqu'ici, une méthode qui permette de l'obtenir directement du milieu où on le cherche, à l'état pur ou même à la rigueur accompagné d'un petit nombre d'éléments.

c) DOSAGES GRAVIMÉTRIQUES ET TITRIMÉTRIQUES

a) *Dosages gravimétriques.*

Les méthodes de dosage gravimétrique du titane peuvent se classer en deux groupes : d'une part, les méthodes utilisant l'isolement du métal à l'état d'une combinaison complexe suivi de calcination; d'autre part, les méthodes permettant l'isolement du métal à l'état d'un hydroxyde au moyen d'une hydrolyse plus ou moins profonde.

A. — 1° Précipitation par le cupferron.

La méthode de BAUDISH (80) est appliquée au titane par SCHROËDER (57), BELLUCCI et GRASSI (81), THORNTON (82), LUNDELL et KNOWLES (83). Le sel ammoniacal de la

nitrosophényl-hydroxylamine donne dans la solution froide et faiblement acide un précipité jaune $(C_6H_5-N(NO)-O)_2Ti_2$ qui, calciné, laisse l'oxyde TiO_2 .

2° Précipitation à l'état de phosphate.

La méthode a été employée par MERZ (84), GHOSH (85), LUNDELL et KNOWLES (86), ERICSON (87), JAMIESON et WRENSHALL (88). TCHENG DA TCHANG et LI HOUONG (89) indiquent la technique de précipitation suivante. Le titane en solution acide peut être précipité par le phosphate d'ammonium à chaud. Mais les conditions de sa précipitation complète et la formule qu'il faut donner au précipité calciné n'ont jamais été établies de façon définitive.

ERIC JOHN ERICSON (87) a donné la formule $P_2O_5 \cdot Ti_2$ au précipité calciné. JAMIESON et WRENSHALL (88), étudiant la précipitation du titane en solution chlorhydrique, ont trouvé que cette formule convient généralement pour des acidités très faibles. LUNDELL et KNOWLES précipitaient le sulfate de titane en solution acétique et appliquaient la formule $(PO_4)_2Ti_3$ au composé obtenu. Les résultats trouvés étaient toujours en défaut. Les auteurs TCHENG DA TCHANG et LI HOUANG (89) reprennent cette étude en voulant préciser les conditions de précipitation (acidité, concentration de phosphate d'ammonium, etc.) et voir si l'on peut établir une méthode de dosage. Ils préparent d'abord une solution titrée de titane dans l'acide chlorhydrique, contenant une quantité d'acide connue. Le titre de cette solution est obtenu en déterminant le poids de TiO_2 précipité par l'ammoniaque, d'un volume déterminé de solution.

Pour chaque acidité, exprimée en grammes d'acide chlorhydrique contenus dans 100 centimètres cubes de solution, les auteurs ont fait plusieurs analyses. Le phos-

phate d'ammonium $(\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2)$ est ajouté en grand excès. La précipitation est faite à chaud au bain-marie. Le précipité de phosphate de titane se forme lentement. On le laisse déposer pendant douze heures. Puis on filtre après avoir lavé par décantation avec une solution chaude de nitrate d'ammonium à 5 %. Finalement le précipité est séché, calciné, d'abord en creuset fermé, puis en creuset ouvert, et pesé.

Pour les acidités inférieures à 10 %, le coefficient de conversion de phosphate en oxyde reste constant et a une valeur moyenne égale à 0.5243. Pour précipiter complètement le titane, il faut que la concentration de phosphate d'ammonium dans la solution soit au moins égale à 10 %, et que la quantité du précipitant ajoutée soit telle que pour une molécule de O_2Ti il y ait plus de 100 molécules de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$. Cependant, pour les acidités faibles (comprises entre 1/100 et 5/100), on peut employer moins de phosphate.

3° Précipitation en présence de phénylhydrazine.

Le procédé de HESS et CAMPBELL (90) est appliqué au titane par ALLEN (91). La solution faiblement acide additionnée de réactif à l'ébullition, laisse déposer un précipité brun qu'on calcine en oxyde O_2Ti (HILLEBRAND) (92). La phénylhydrazine précipite aussi l'alumine.

B. — 1° Précipitation de l'ammoniaque.

A la solution légèrement acide et bouillante, on ajoute un excès d'ammoniaque. L'hydrate précipite. On pèse après incinération vers 1.000°. PFORDTEN (93), BORNE-MANN et SCHORMEISTER (94) ont observé après calcination la formation de nitrure, colorant le précipité en jaune; l'addition d'azotate d'ammonium ou d'acide nitrique évite sa formation.

2° Précipitation par hydrolysé du sulfate.

Par ébullition prolongée de la solution presque neutre du sulfate, l'hydrate précipite. C'est l'ancien procédé presque abandonné par suite de l'adhérence du dépôt aux parois du vase et de la lenteur de l'hydrolyse.

3° Précipitation par hydrolyse du chlorure.

La méthode attribuée à BASKERVILLE (95) fut antérieurement étudiée par BERTHIER (96). La solution chlorhydrique presque neutre et diluée donne, comme dans la méthode précédente, un précipité que l'on calcine.

4° Précipitation par les acétates.

Le principe a été indiqué dans la séparation titane-aluminium. La solution presque neutre additionnée de sulfate acide et d'acétate d'ammonium donne à l'ébullition un dépôt d'hydrate.

5° Précipitation par le thiosulfate de sodium.

La méthode, due à STROMEYER (97) et CHANCEL (98), fut reprise par CIOCHINA (99). Le thiosulfate, comme le sulfite, réduit le fer et sépare l'hydrate de titane à l'ébullition. Un excès de réactif empêche la précipitation.

b) Dosages titrimétriques.

De même qu'on peut doser le fer en le ramenant à l'état divalent, puis en le faisant passer avec une solution oxydante titrée de la divalence à la trivalence, de même peut-on doser le titane en réalisant quantitativement le passage de la valence III à la valence IV.

A. *Réduction*. — La réduction préalable à l'état trivalent est réalisée avec un métal ou un amalgame liquide et une solution acide; zinc, aluminium, magnésium; zinc + magnésium; zinc, étain et aluminium.

B. *Oxydation*. — Les procédés d'oxydation se classent suivant le réactif oxydant servant au titrage.

1° Méthode au permanganate.

Le titrage direct, proposé par PISANI (100) et repris par MARIGNAC (101), WELLS et MITCHELL (102), laissait le titane trivalent au contact de l'air. NEWTON (103) opère par l'intermédiaire du sulfate ferrique dont la partie ramenée au minimum sera déterminée par le permanganate. Il s'agit en somme d'une méthode comparable à celle du dosage du cuivre réduit par le glucose et due à BERTRAND. La méthode est facile et rapide. Certains auteurs préfèrent opérer directement en protégeant la solution de titane contre l'oxydation par l'anhydride carbonique.

2° Méthode au sel ferrique.

Le procédé KNECHT et HIBBERT (104) utilise l'oxydation de la solution de titane par le perchlorure de fer, avec touches au thiocyanate.

Les auteurs plus récents préfèrent l'alun ferrique au chlorure et mélangent l'indicateur à la solution. C'est une des meilleures méthodes. RÖHL (105) emploie le bleu de méthylène comme indicateur de fin de réaction.

RÖESCH et WERTZ (106), utilisant ce procédé, indiquent la technique suivante qu'ils ont utilisée pour le dosage de petites quantités de titane dans les aciers.

Pour un titre inférieur à 0,1 %, on pèse 10 gr., on dissout dans 150 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et on évapore pour dissoudre le carbure et le nitrure de titane, sans toutefois aller à siccité. On filtre sur coton de verre, pour retenir la silice. On réduit en solution chlorhydrique, par le zinc, à l'état de TiCl_3 . Puis on oxyde à l'état de TiCl_4 .



L'indicateur employé est le sulfocyanure de potassium, la limite de dosage 0,01 %, et l'erreur $\pm 0,003$ %.

3° Méthode au bleu de méthylène.

En milieu chlorhydrique, le bleu de méthylène est réduit par l'ion Ti^{+++} (KNECHT et HIBBERT (107), FERRARI (108), suivant la formule :



La solution de bleu peut être titrée par comparaison sur une liqueur type. La présence d'acide sulfurique ou d'acide nitrique gêne la réaction.

La méthode est applicable en présence de fer bivalent, qui n'a pas d'action sur le bleu de méthylène (NEUMANN et MURPHY (109), LOZANA et CAROZZI (110). RÖHL (111) remarque la difficulté d'avoir un produit pur et conseille en outre l'addition de sel de SEIGNETTE pour sensibiliser la réaction.

4° Il faut encore citer une méthode utilisable en présence de fer et dans laquelle l'oxydant est le bromate de potassium en solution chlorhydrique (BOLLER) (112). L'excès de bromate est déterminé par iodométrie.

5° Une méthode rapide du dosage du titane a été donnée récemment par M. JEAN (113). C'est encore une méthode ferri et manganométrique. La méthode consiste en la réduction du titane tétravalent à l'état trivalent par l'aluminium et SO_2H_2 . Le titane trivalent formé est réoxydé par une solution à 5 % de sulfate ferrique ammoniacal, et on dose au permanganate le sel ferreux formé. L'appareil employé permet d'opérer à l'abri de l'air; il se compose d'un flacon d'ERLENMEYER de 500 cc. fermé par un bouchon à trois trous, dans lesquels passent l'ajutage d'une boule à robinet de 100 cm³ et deux

tubes à dégagement deux fois coudés à angle droit. L'un de ces tubes et l'ajutage de la boule sont, dans le flacon, coupés au ras du bouchon; l'autre plonge jusqu'au fond. Les deux tubes à dégagement sont fermés par des caoutchoucs et des pincés de MOHR. Avant l'expérience, on place dans l'Erlenmeyer l'aluminium nécessaire et du bicarbonate de Na, et on remplit exactement d'eau l'ensemble de l'appareil. En admettant alors par le robinet du tube à boule de l'acide sulfurique, on chasse la solution de CO_2NaH et on remplit exactement le flacon de gaz carbonique. On fait alors arriver la solution titanique en milieu SO_3H_2 (avec excès d'acide par rapport à l'aluminium employé). La réduction se fait à l'ébullition; elle est terminée en une demi-heure ou en une heure. Pendant le refroidissement, l'un des tubes à dégagement plonge dans une solution de CO_2HNa , lequel, s'introduisant dans le flacon, engendre du gaz CO_2 qui compense la perte de pression due au refroidissement. Enfin on introduit le sulfate de fer ammoniacal. On peut alors ouvrir l'appareil et recueillir la solution pour titrer le fer ferreux. D'après les résultats expérimentaux donnés, avec des quantités de TiO_2 de l'ordre de 0 gr, 1, la précision relative dépasse 1/100.

III. — Procédés colorimétriques

RÉACTIONS COLORÉES DU TITANE ET LEURS APPLICATIONS AU DOSAGE COLORIMÉTRIQUE

On a proposé pour caractériser ou doser le titane de nombreuses réactions colorées. Nous les grouperons, pour les examiner, de la façon suivante :

- A) Réaction due à l'eau oxygénée;
- B) Réactions données par les phénols;
- C) Réactions obtenues avec divers produits.

RÉACTIONS COLORIMÉTRIQUES DU TITANE

A) *Réaction due à l'eau oxygénée.*

Nous examinerons avec quelques détails cette réaction qui a été le plus souvent utilisée.

Une solution sulfurique de titane prend une coloration jaune orangé en présence d'eau oxygénée. Cette réaction, qui n'est pas suivie de dégagement de gaz, s'explique du fait de la formation d'un degré supérieur d'oxydation du titane; c'est SCHÖNN qui fut le premier à la décrire. Dans des solutions concentrées, la coloration pertitanique correspond assez bien à la couleur d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium. Les solutions même extrêmement diluées sont d'un jaune si intense que SCHÖNN (114) a recommandé à plusieurs

reprises une solution d'acide titanique comme réactif caractéristique de l'eau oxygénée. D'autre part, ce dernier corps dépasse grandement en sensibilité tous les autres réactifs. Quelques gouttes de la solution habituelle de peroxyde d'hydrogène, ajoutées à 1 cm³ d'une solution sulfurique d'acide titanique provoquent une coloration rouge orangé si la prise d'essai contient 1 mg. de O₂Ti, une coloration jaune clair encore très reconnaissable pour 0,1 mg.; au-dessous de 0,05 mg., la coloration est incertaine.

La coloration disparaît quand on fait agir des agents réducteurs tels que le chlorure de zinc, la poudre de zinc, etc... La réaction convient bien pour déceler de petites quantités d'oxyde de titane, dans les silicates et autres minéraux, et cela d'autant plus aisément que très peu de substances, en solution acide, développent avec l'eau oxygénée une coloration semblable. WELLER (115), le premier, a utilisé ce phénomène comme base de procédé de dosage, et attaché, ainsi, son nom à cette méthode. Cet auteur a examiné l'influence de l'eau oxygénée sur la plupart des éléments rares et trouvé que, dans un état pur, ni l'acide tantanique, ni l'acide niobique, ni le zirconium, qui accompagnent souvent le titane, ne subissent aucun changement par l'eau oxygénée. Il en est de même pour le cérium, le gadolinium, le thorium. Par contre, les acides vanadique, molybdique, et chromique en solution acide, mis en présence d'O₂H₂, prennent une teinte plus ou moins semblable à celle que fournit l'acide titanique. Cette réaction a été contrôlée par SCHÖNN.

La solution acide des sels alcalins d'acide vanadique se colore par H₂O₂ en rouge foncé; sous une faible épaisseur ou dans un état de dilution suffisante, le liquide

ne montre pas une coloration vraiment jaune, mais plutôt rose-rouge brunâtre qui peut donc gêner la recherche du titane. La sensibilité de cette réaction n'est pas inférieure à celle que donne l'acide titanique, mais si l'on y ajoute un grand excès de H_2O_2 , il se produit une décoloration partielle. La sensibilité de la réaction est beaucoup plus faible pour l'acide molybdique; il faut s'adresser à des solutions acides très concentrées pour développer une coloration jaune foncé par H_2O_2 . L'acide molybdique se distingue encore de l'acide titanique par le fait qu'il fournit la coloration rouge foncé en présence d'un grand excès d'eau oxygénée, même en milieu alcalin. L'acide vanadique, comme l'acide titanique, ne se colore plus dans ces conditions. D'ailleurs, la coloration des solutions d'acide molybdique disparaît après un court délai, cependant qu'il se produit un fort dégagement de gaz.

Il résulte de tout ceci que les acides vanadique, molybdique et chromique doivent être éliminés pour la recherche de l'acide titanique. S'il s'agit de démontrer la présence de très petites quantités, il est nécessaire que soient naturellement absents le fer et les autres corps donnant une coloration semblable.

Il a été mentionné plusieurs fois que la présence de matières étrangères incolores compromet l'exactitude du dosage colorimétrique en diminuant l'intensité de la coloration. Aussi WELLER a-t-il procédé à une série d'expériences pour contrôler si un excès de H_2O_2 , ou bien la présence de SO_4H_2 trouble les résultats. On a pu constater que même des quantités relativement importantes de ces produits (10 à 15 cc.) peuvent être présentes sans porter un préjudice essentiel à la rigueur des résultats. Cependant, il faut éviter leur présence en trop grand excès.

Mais GERMUTH (116) a indiqué que la présence de PO_4H_3 trouble les dosages. La coloration est stabilisée et les erreurs évitées si l'on ajoute de l'acétate d'uranium aux solutions contenant des ions H libres. A des températures de 20 à 50°, il suffit de 1 cm^3 d'une solution à 0.10 % d'acétate d'uranium par 0.1 mg. de titane. L'effet de cet acétate d'uranium est indépendant de la quantité de PO_4H_3 ou de ses sels présents dans la solution à examiner.

G. BERTRAND et C. VORONCA-SPIRT (26) dosent le phosphore dans une partie de la solution à l'état de phosphomolybdate d'ammonium, et ajoutent ensuite une quantité équivalente dans les solutions étalons.

On obtiendrait également des résultats inexacts en présence d'acide fluorhydrique (HILLEBRAND (117)). Par conséquent, on ne doit pas employer dans ce dosage de l'eau oxygénée obtenue par le bioxyde de baryum et FH, ou l'acide fluosilicique. A ce propos, il convient d'ajouter une brève remarque. La coloration par H_2O_2 donnée par le vanadium, à faibles doses, qui peut se confondre avec celle donnée par le titane, persiste en présence de FH. C'est un procédé qui a été indiqué pour reconnaître la présence de vanadium (ULMANN et BOYER) (118).

H.-E. MERWIN (119), a observé que les sels alcalins pouvaient atténuer la coloration dans une proportion notable. Cette action décroît avec la concentration en acide sulfurique libre de la solution, et croît avec la concentration de la solution et la quantité de ces sels alcalins. D'ailleurs, la coloration de ces solutions, ainsi diminuée, est intensifiée à la fois par l'élévation de température et l'addition d'acide. Quoi qu'il en soit, l'erreur ainsi produite, ne peut pas dans la pratique

être bien grande, ainsi que les expériences de MERWIN l'ont démontré.

Enfin, il faut rappeler que cette même réaction est donnée par le peroxyde de baryum (SCHÖNN) (120) et par les perborates (DUBOIS-BRUHAT) (121) qu'on peut donc, le cas échéant, substituer à l'eau oxygénée.

Les erreurs pouvant provenir de produits étrangers étant relevées, nous devons signaler les causes d'erreurs dues à l'acide titanique lui-même, qui peut donner une réaction moins bonne lorsqu'il a été chauffé ou précipité dans certaines conditions.

Ainsi, GERMUTH (112), signale que le sulfate de titane normal $\text{TiO}_2 \cdot 2 \text{SO}_3$, chauffé à 520° , perd de l'acide sulfurique; sa formule devient $3\text{TiO}_2\text{SO}_3$. Ce sulfate basique donne avec H_2O_2 une coloration plus faible que le sulfate normal.

D'autre part, DUNNINGTON (123) note que si l'on prend une solution faiblement acide de sulfate de titane, qu'on la dilue, et, chauffe jusqu'à ce qu'elle précipite partiellement, qu'on la refroidisse, et dissolve avec SO_4H_2 , le précipité formé, et qu'on ajoute alors H_2O_2 , la coloration jaune représente seulement une partie du titane présent. L'auteur trouve une explication de ces faits dans la formation de quelque acide métatitanique. Il est en effet bien établi que l'acide titanique précipité par chauffage d'une solution insuffisamment acide se sépare sous la forme d'acide métatitanique.

L'auteur a isolé le précipité, et noté son insolubilité presque totale dans l'acide chlorydrique concentré. Il apparaît alors probable qu'après la fusion de TiO_2 avec le sulfate acide de potassium SO_4HK , et la dissolution de la masse fondue dans l'eau seule, l'acide libre peut occasionner un échauffement suffisant pour former de

l'acide métatannique, lequel, malgré l'addition ultérieure d'acide sulfurique, ne serait pas coloré par l'eau oxygénée.

L'auteur en conclut, que, dans le dosage du titane par la méthode de WELLER, le résidu de la fusion doit être dissous dans un acide sulfurique dilué de concentration suffisante pour prévenir la formation d'un précipité, même dans les solutions chaudes de sulfate de titane. DUNNINGTON propose une concentration de 5 %.

Les travaux de FABER (124) n'ont pas vérifié les hypothèses de DUNNINGTON. FABER en effet, attribue la diminution de l'intensité de coloration à la présence de sulfate basique de titane et non d'acide métatitanique, mais L. WEISS et H. KAISER, à leur tour n'acceptent pas les explications de FABER. Dans tous les cas, il est recommandé d'employer au moins 5 cc. et de préférence 10 cc. de SO_4H_2 (Dté. 1,84) pour chaque fraction de 100 cc. de solution.

Limites d'application. — Quelles sont les quantités de titane que l'on peut correctement doser par cette méthode colorimétrique? Elle ne convient qu'à l'estimation de petites quantités de titane. Toutes les fois que le contenu de l'échantillon (calculé en titane) dépasse 4 à 5 %, et ce chiffre paraît élevé, il faut avoir recours au procédé oxydimétrique ou gravimétrique; en exceptant toutefois l'analyse des minerais contenant du columbium et du tantale.

H. GINGSBERG (125) a signalé que l'analyse colorimétrique est en défaut aux grandes dilutions (0 mg. 3 de Ti pour 100 cc.) par suite d'une dissociation du composé coloré. Le coefficient de dissociation a été mesuré sur des solutions ne contenant que du titane ou sur des solutions provenant de corindon fondu.

Utilisant des colorimètres du type DUBOSQ, pour doser le titane d'après la méthode de WELLER, le même auteur constate que l'intensité de la coloration ne semble pas suivre la loi de LAMBERT-BEER quand la teneur en TiO_2 est inférieure à 30 mg. par litre. L'écart n'est pas dû à la matière colorante, mais à un défaut des appareils. L'intensité de la lumière sortant du système optique change un peu avec le déplacement des cylindres de verre qui plongent dans le liquide. Cet effet, négligeable si la coloration des solutions à doser est assez forte, cause une erreur systématique pour les solutions très peu colorées. Après avoir réfuté le bien-fondé des corrections proposées par WINKLER (126) pour les solutions peu colorées, l'auteur note qu'il suffit pour avoir des mesures exactes que le rapport des hauteurs de liquide, c'est-à-dire des concentrations des solutions à comparer, ne dépasse pas 1:2. Cette précaution déjà maintes fois recommandée est tout à fait motivée. Tenant compte de ceci, G. BERTRAND et C. VORONCA-SPIRT (26), estiment d'ailleurs que la teinte jaune est appréciée avec la meilleure exactitude, pour les solutions contenant de 0 milligramme 025 à 0 mg. 05 de TiO_2 .

La limite inférieure de concentration pour le dosage est de 0 mg. 010 dans 10 cm^3 .

WELLER, qui mit le premier au point cette méthode, déclare que les quantités inférieures à 0,05 mg. ne sont plus susceptibles de provoquer une coloration qu'on puisse reconnaître avec certitude, mais que la coloration jaune clair est très reconnaissable quand il s'agit de 0,1 mg.

GINSBERG est parvenu à déceler avec une précision de 10 %, 0,02 mg. sur une épaisseur de 5 cm. et 10 fois moins sur une épaisseur de 50 cc. Appliqué à la détec-

mination de TiO_2 dans l'argile, le procédé lui permettait de déceler $2 \cdot 10^{-4} \%$ de TiO_2 .

G. BERTRAND et Mme VORONCA-SPIRT estiment qu'une quantité de 1/1000 de milligramme de TiO_2 dans 100 cc. de solvant fournit une coloration jaune encore perceptible.

Enfin, MAILLARD et ETTORI (127), discernent une quantité évaluée au quarante millième de milligramme ($0, \gamma 02$) mais limitent leur mesure aux dix millième de milligramme $0, \gamma 1$ et prétendent améliorer 300 fois la sensibilité dont on disposait auparavant et qu'ils estiment à 0 mg. 03 soit 30 γ . La précision de cette technique, ne semble pas, d'après les auteurs, et étant donné les contrôles effectués, être inférieure à celle de bien des méthodes couramment acceptées.

Nous verrons ultérieurement que ces améliorations ont été obtenues par des modifications apportées aux appareils de mesures colorimétriques successivement employés, et non par une augmentation, un renforcement de la coloration elle-même, ou de sa sensibilité.

Technique : le dosage s'effectue de la même façon que le dosage de l'ammoniaque par le réactif de NESSLER. On amène la solution où l'on veut doser le titane à un certain volume. On verse une partie aliquote de cette solution dans une éprouvette de NESSLER, contenant des quantités connues de solutions types qu'on affleure au trait; on ajoute à chacune 2 cc. de solution d'eau oxygénée à 3 % exempte d'acide fluorhydrique. On compare la coloration avec la coloration des solutions types.

Préparation de la solution étalon.

1° A partir du fluotitanate de potassium (WASHINGTON) (128).

Le fluotitanate de K est très fréquemment utilisé comme point de départ d'une solution étalon de sulfate de titane. Il est facilement purifié par cristallisation au sein de l'eau chaude dans une capsule de platine, et il ne contient pas suffisamment d'alcali pour gêner sérieusement l'étalonnage pondéral de cette solution. WASHINGTON a décrit cette méthode avec de nombreux détails. THORNTON l'a quelque peu modifiée. Voici cette technique.

Une quantité aussi voisine que possible de 1,50 gr. de fluotitanate anhydre (équivalent à 1,61 gr. de sel hydraté $\text{TiF}_6\text{K}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) est placée dans une capsule en platine; ajouter 5 grammes SO_3H_2 (1=1), évaporer le liquide jusqu'à ce que des fumées d'anhydride sulfurique se soient échappées pendant quelque temps et que le résidu soit presque mais non complètement desséché. Ajouter de nouveau 5 gr. de SO_3H_2 , et répéter l'évaporation. Et ainsi 4 ou 5 fois. Il est important que tout FH soit chassé. Le résidu refroidi est traité par 5 cc. de SO_3H_2 , de l'eau froide est ajoutée avec précaution; un supplément de 50 cc. de SO_3H_2 (1=1) est introduit et le volume est complété à 500 cc. WASHINGTON étalonne sa solution en précipitant le titane de 50 cc. avec de l'ammoniaque. Mais, d'après les expériences de F.-A. GOOCH (129), ceci paraît imprudent, car l'acide titanique précipité d'une solution ammoniacale est bien plus enclin à retenir cette base que l'acide acétique, dans une solution le contenant à l'état libre. En conséquence, les

auteurs préfèrent employer la méthode à l'acétate. Il est, en outre, possible de précipiter le titane par le cup-ferron.

10 cc. de la solution étalon sont introduits dans une fiole jaugée de 100 cc.; 5 cc. d'eau oxygénée (solution à 3 %), sont ajoutés et le volume restant est complété par SO_4H_2 à 1/20. L'étalon peroxydé n'est pas stable. Il est nécessaire de le renouveler pour chaque détermination.

On a toutefois proposé (A. GAUTHIER) (130), de remplacer ces échelles colorimétriques par l'emploi de solutions très diluées d'hélianthine dans l'eau. Les liquides ainsi obtenus seraient très stables.

2° A partir de TiO_2 (DUNNINGTON) (131).

Un gramme de TiO_2 très pur est fondu avec une quantité suffisante de bisulfate d'ammonium (faite par mélange de quantités équivalentes de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ et SO_4H_2 concentré); la masse résultant est reprise par SO_4H_2 (1/4). Après filtration, le volume est complété à 100 cc. avec le même acide.

La solution est étalonnée par évaporation à siccité, d'une portion soigneusement mesurée, dans un creuset de platine taré et par chauffage du résidu à poids constant. Du carbonate d'ammoniaque peut être ajouté pour favoriser l'élimination des dernières traces de SO_4H_2 .

5 cc. de la solution sont mis dans un cylindre gradué de 100 cc., au moyen d'une pipette. On ajoute 20 cc. d'acide sulfurique au 1/4 et un excès suffisant d'eau oxygénée, et on complète par de l'eau à 100 cc.

Dans ce cas, la solution étalon peut contenir une quantité appréciable de fer; mais celle-ci devra être déterminée par colorimétrie au sulfocyanate, et déduction convenable devra être faite.

3° A partir de l'oxalate double de titane et de potassium (THORNTON) (132). L'oxalate double de titane et de potassium remplace avantageusement le fluotitanate de potassium pour préparer les solutions étalons. La décomposition par l'acide sulfurique en présence de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ se fait en vingt minutes, dans un récipient Pyrex alors que celle du fluotitanate nécessite plusieurs heures dans une capsule de platine. Nous reviendrons sur cette préparation.

Des différents colorimètres employés.

Une fois la solution étalon préparée, elle sera utilisée dans des conditions bien différentes, suivant le matériel dont on dispose ou suivant des préférences personnelles. Nous avons indiqué précédemment une technique simple, comparable à celle du dosage de l'ammoniaque par la méthode de NESSLER, et utilisant une gamme de tubes à essai d'égal diamètre. Indiquons assez brièvement, le matériel utilisé par les différents auteurs qui étudièrent cette question.

WELLER avait imaginé un colorimètre formé par deux bouteilles quadrangulaires à parois épaisses ayant une capacité d'environ 125 cc. Deux côtés opposés de ces bouteilles, dont les autres faces sont entièrement noircies, ont été remplacés par des plaques de verre parallèles. L'épaisseur des couches de liquides limitées par ces plaques, parfaitement égale dans les deux bouteilles, était fixée à 35 mm. Pour exécuter les expériences, on mettait les deux verres dans une petite boîte, noircie en dedans et au dehors, qui était placée de telle façon que la pleine lumière du jour tombât sur sa paroi arrière formée par un papier huilé. La paroi avant était garnie de deux coupures rectangulaires qui rendaient possible la comparaison des liquides colorés se trouvant dans les

deux bouteilles. Le haut de la boîte était laissé ouvert pour pouvoir mélanger les liquides à examiner.

DUNNINGTON a combiné l'emploi d'un colorimètre ordinaire et des tubes de NESSLER-SCHREINER (133); LEITZ (134), MELLOR (135) et HILLEBRAND (137), décrivent également des modifications.

Les auteurs, qui, dans les dernières années, se sont proposé de doser les plus petites quantités de titane, ont apporté des améliorations à l'emploi des colorimètres pour ce dosage.

G. BERTRAND et C. VORONCA-SPIRT emploient une gamme de tubes étalons, qui encadrent de plus en plus étroitement l'échantillon jusqu'à égalité; MAILLARD et ETTORI utilisent le photomètre graduel de PULFRICH, qui exprime par un chiffre la transparence d'une colonne liquide, sinon pour une lumière monochromatique, du moins, pour une région convenablement délimitée du spectre. Les étalons de titane établis, ces deux auteurs construisent une table et une courbe de transparence auxquelles il suffit de confronter le chiffre de transparence lu au photomètre pour chaque expérience, ce qui évite la préparation assez longue et surtout très fréquente de la gamme étalon (les solutions d'hélianthine sont, en effet, moins exactes).

R.-C. WELLS (1936), détermine l'erreur relative dans ces dosages du titane par l'eau oxygénée; il est arrivé à cette conclusion que, normalement, l'erreur ne devait pas dépasser 2 % en utilisant une échelle assez large de tubes étalons. On accorde, en général, une précision moindre aux méthodes colorimétriques.

B) *Réactions colorées obtenues avec des phénols.*

Un grand nombre de phénols développent des réactions colorées très intenses avec le titane; nous les diviserons en deux groupes :

1° Ceux qui donnent une coloration avec le titane en milieu sulfurique concentré : type thymol, gaïacol;

2° Ceux qui donnent une coloration avec le titane en milieu neutre; acide gallique, alizarine — sulfonate de Na.

1° *Phénols donnant une coloration en milieu sulfurique concentré :*

a) Réaction de LÉVY (138).

Technique de LENHER et CRAWFORD (139).

LÉVY étudiant les réactions colorées des acides titanique, columbique, tantalique et stannique, a trouvé que certains composés organiques, contenant encore plusieurs fonctions phénol, donnent de fortes colorations avec ces acides. L'auteur travaillait sur des solutions sulfuriques concentrées et a observé que toutes ces colorations étaient détruites par addition de petites quantités d'eau, à l'exception de celles produites par l'acide stannique. Des résultats obtenus, il suggéra une méthode de détection de ces acides ou réciproquement une méthode de recherche de certains phénols. L'auteur met une trace de réactif humecté de 8 gouttes de SO_4H_2 dans un verre de montre, et il ajoute très peu d'acide titanique ou de l'un de ses sels. S'il s'agit d'un mélange à étudier, on calcine avec CO_2 (NH_4)₂, puis on traite par la morphine en solution sulfurique. La coloration obtenue est pourpre-cramoisie. Les essais de l'auteur ont porté sur la brucine, l' α naphtol, le phénol, le β naphtol, le thymol, la résorcine, l'hydroquinone, la pyrocatechine, les acides métaoxybenzoïque, paraoxybenzoïque, gallique.

LÉVY donne également un certain nombre de réactions colorées, qui portent sur les phénols courants, et LENHER et CRAWFORD sur un grand nombre d'alcaloïdes (70).

Toutefois, les corps dans lesquels la fonction oxydrique est estérifiée ou bloquée, ne réagissent pas; ce qui semble indiquer que la coloration est bien due au groupement OH seul.

Les colorations produites par un certain nombre de substances mises en œuvre, sont beaucoup plus intenses que celle produite par l'eau oxygénée. LENHER et CRAWFORD (70) ont recherché dans le but d'utiliser ce type de réaction comme méthode de dosage, si la coloration est proportionnelle à la quantité de titane présent et non troublée par un excès de réactif.

Le phénol et le titane en solution sulfurique concentrée donnent une vive coloration rouge, même pour 0,05 mg. de titane (en TiO_2). Mais en aucun cas, il n'a été possible aux auteurs d'obtenir une solution dans laquelle la coloration soit proportionnelle à la quantité de métal présent. Il en fut de même avec l'hydroquinone, avec l'acide chromotrope, et avec de nombreux alcaloïdes; seul, le thymol donna satisfaction.

En solution sulfurique concentrée, le thymol et le titane donnent une vive coloration rouge, cependant qu'en solution diluée, ils développent une coloration jaune rouge. La coloration produite est proportionnelle à la quantité de titane et peut, par conséquent, servir à une détermination colorimétrique.

Le thymol se dissout dans l'acide sulfurique avec une légère coloration jaune qui s'intensifie rapidement si la quantité de thymol est augmentée. Cette coloration peut être atténuée si le thymol est d'abord dissous dans une petite quantité d'acide acétique dans lequel le

thymol est très soluble, ou bien dans de l'acide acétique contenant 10 % d'alcool. L'acide sulfurique ne produit alors, quand on l'ajoute, aucune coloration. La solution de thymol ainsi préparée est très stable et ne se décolore pas si elle est éloignée d'une lumière vive, mais elle noircit au soleil en quelques heures. Les quantités de thymol à employer, bien que pouvant varier dans une certaine mesure, sont de 6 mg. de thymol pour chaque 0,1 mg. de O_2Ti .

La dilution, comme l'a signalé LÉVY, a un effet considérable sur la coloration. Une grande dilution la détruit complètement. LENHER et GRAWFORD, après avoir procédé à des dilutions de plus en plus grandes de parties aliquotes d'une solution étalon, ont conclu que l'addition d'eau n'a aucun effet apparent sur la coloration tant que la concentration en acide sulfurique reste supérieure à 79,4 % ($D = 1.725$), mais qu'au delà de ce chiffre, la coloration décroît d'une façon parfaitement régulière.

La température n'est pas sans action sur la coloration. Celle-ci s'atténue par chauffage et revient à son intensité initiale par refroidissement. Les mêmes auteurs, procédant à une série d'expériences, sur des étalons portés à différentes températures, estiment que, tant qu'une température de 100° n'a pas été atteinte, les solutions reprennent leurs teintes originales.

Des différents ions pouvant gêner la réaction.

Les fluorures qui ont, dans la réaction de WELLER, une action inhibitrice, s'opposent ici de même au développement de la coloration; il faut donc éviter leur présence.

Les chlorures, les phosphates, les sels d'étain ou de tungstène n'ont pas d'effet perturbateur.

Cependant, le vanadium et le zirconium, ainsi que nous l'avons constaté, donnent des colorations rouge-lie de vin pour le vanadium, rouge bien plus clair, presque orangé, pour le zirconium; ceci restreint l'emploi de la méthode puisque le vanadium, le zirconium risquent d'accompagner fréquemment le titane.

b) Essais personnels.

Nous avons également essayé l'emploi du gaïacol, qui nous a paru fort intéressant. La coloration brun orangé qu'il donne avec le titane, est moins intense, à quantités de titane égales, que la coloration obtenue avec le thymol; mais, dans certains cas expérimentaux, elle s'apprécie mieux.

Nous avons fait des essais portant sur :

0 mg. 02, 0 mg. 05, 0 mg. 10, 0 mg. 15, 0 mg. 20, 0 mg. 25 de titane (exprimé en Ti).

Ces quantités croissantes, provenaient d'une solution sulfurique de fluotitanate de potassium contenant 25 mg. de fluotitanate pour 100 cc., ce qui correspond à 5 mg. de Ti pour ce même volume, ou encore à 0 mg. 05 pour un centimètre cube. Le volume était, pour les cinq premiers échantillons et les tubes témoins, amené à 5 centimètres cubes par addition d'acide sulfurique pur.

Nous disposions, pour procéder au dosage, d'une série de petits tubes à hémolyse de diamètre constant, ce qui nous permettait d'avoir une gamme serrée et nombreuse, facilitant les déterminations et les comparaisons. Les quantités de gaïacol utilisées étaient sensiblement les mêmes que les quantités de thymol indiquées

par LENHER et CRAWFORD, soit un centimètre cube de solution au centième.

Nous avons, au cours de ces expériences, obtenu des intensités de coloration proportionnelles aux quantités de titane présentes en solution; ce qui prouve que le gaïacol peut, concurremment avec le thymol, être utilisé pour le dosage colorimétrique de ce métal.

Un des avantages de cette technique sur celle de LENHER et CRAWORD, réside dans le fait que le gaïacol ne donne pas de coloration avec l'acide sulfurique et s'y dissout très aisément; malgré l'addition conseillée d'acide acétique et d'alcool, la dissolution du thymol dans l'acide sulfurique donne une légère coloration.

Enfin, le zirconium donne avec le thymol en solution sulfurique une teinte plus accentuée qu'avec le gaïacol. Dans ce dernier cas, elle est jaune pâle; dans le cas précédent, elle est brun orangé : considération intéressante qui peut servir à diminuer les erreurs provenant de la présence insoupçonnée de zirconium dans l'échantillon; dans le cas du thymol, en effet, nous aurions superposition de deux teintes brun orangé et rouge pour le zirconium et le titane. Dans le cas du gaïacol, au contraire, nous aurions superposition des teintes brun orangé et jaune pâle.

En plus des essais sur les différents phénols cités plus haut, nous avons également étudié l'action de l'aspirine, de la résorcine, du tartrate d'ergotamine. La résorcine donne une coloration jaune sale, l'aspirine une coloration jaune orangé, nettement plus faible que dans le cas du thymol ou du gaïacol; enfin, le tartrate d'ergotamine, ajouté à des solutions sulfuriques de titane, de zirconium, de vanadium, a respectivement donné des colorations violette, violette et jaune brun. Etant donné

l'aspect des colorations obtenues, aspect peu propice à des déterminations, une étude plus détaillée de ces dernières réactions n'a pas été entreprise.

Il faut signaler une réaction due à GEISOV (140), confirmée par STEIDLER (111), utilisant l'acide chromotrope, en solution sulfurique ou chlorhydrique. La coloration est rouge sang, et varie jusqu'à l'orangé foncé avec la concentration du titane. Elle passe au jaune clair par addition de soude et présente un petit pléochroïsme.

On peut rechercher, avec cette réaction, 0,01 mg. de O_2Ti , mais la coloration produite n'est pas fonction de la quantité de titane présent (voir aussi TANANAEFF et PANTSCHENKO) (142).

Enfin, LUTZ (143) indique une coloration caractéristique et durable des sels de titane avec l'acide protocatéchique sans indication de sensibilité.

JORISSEN (144), en 1903, a signalé une réaction très sensible du titane. Par chauffage d'une solution de sulfate titanique en présence d'acide salicylique, une coloration jaune apparaît, et un précipité jaune se dépose. La réaction est très sensible. Pour distinguer le titane du cérium, on mélange le produit à essayer avec six fois son poids de SO_4KH , on le place dans la boucle d'un fil de platine et on fond à la flamme. D'autre part, on dissout 0 gr. 01 et 0 gr. 02 d'acide salicylique dans 20 à 30 gouttes de SO_4H_2 concentré. On introduit la perle. Si on est en présence de titane, les fragments se colorent en rouge puis la coloration apparaît dans le liquide. Dans un mélange de SiO_2 et d'acide métatitanique il a été décelé 1/1000 de Ti. On a pu ainsi trouver du Ti dans les cendres de houille à la dose de 1/1000.

TRUCHOT (145), pour la recherche de O_2Ti dans les minerais, conseille la méthode de LÉVY comme beaucoup plus sensible que celle à l'eau oxygénée, coloration donnée par l'hydroquinone en présence d'acide titanique en solution sulfurique. Après fusion du minerai avec 4 à 5 fois son poids de SO_4KH jusqu'à fumées blanches, on ajoute quelques gouttes de SO_4H_2 pour former une bouillie. Après refroidissement, on projette quelques cristaux d'hydroquinone, il se développe une coloration rouge grenat; on peut décèler 1/100.000 de milligramme de titane.

2° Groupe de réactions obtenues en solution aqueuse.

Le pyrocatéchol $C_6H_4(OH)_2$ (1-2) donne une coloration jaune en présence de chlorure de titane Cl_3Ti . Si la quantité de titane est assez importante, on obtient la formation d'un précipité amorphe ayant une coloration rouge brun qui, par le séchage, subit une forte contraction et qui se présente alors comme un produit noir brillant insoluble dans l'eau. Le dosage des cendres (en TiO_2) de cette préparation montre qu'il ne s'agit pas, dans ce cas, d'un sel simple de pyrocatéchol; il s'agit plutôt d'un mélange de divers composés. Même à une grande dilution, on obtient une coloration jaunè qui représente une des réactions les plus sensibles du titane. Cette réaction est 15 fois plus sensible que celle de WELLER; 0.0002 mg. de Cl_3Ti dans un cc. d'eau donnent encore une coloration jaune bien nette sous une épaisseur de 2 cm. Le pyrocatéchol doit s'y trouver en excès; les acides minéraux empêchent la réaction, les alcalis et les carbonates alcalins avec l'ammoniaque l'affaiblissent.

On notera, ici, qu'il ne s'agit plus, comme pour les réactions précédentes du titane tétravalent, mais du titane trivalent.

L'alizarine sulfonate de sodium donne une réaction fort sensible avec le titane. PAVELKA (146) avait indiqué en utilisant ce corps, la réaction à la touche suivante :

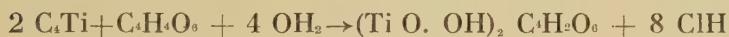
On imprègne un papier filtre avec une solution alcoolique d'alizarine, puis on sèche le papier. Sur celui-ci, on met une goutte de la solution examinée et on tient le papier au-dessus d'un flacon contenant NH_4OH concentrée. Avec le titane, il se forme une laque colorée rouge violette encore distincte à sec. Sensibilité 1/160.000.

Nous avons essayé cette réaction en solution très diluée. Elle est fort sensible, mais le milieu doit être rigoureusement neutre.

Acide gallique : Dans une solution titanique, les acides tannique, résorcylique et gallique produisent des colorations jaunes allant jusqu'au rouge brun et qui sont intensifiées par addition d'acétate de Na. L'acide gallique se prête le mieux pour le dosage, et il permet de déceler une partie de titane dans 1.000.000 parties de liquide. DAS GUPTA (166) a indiqué une technique sur laquelle nous reviendrons. SHEMYAKIN et MEUMOLOLOVA (147), reprenant les travaux de cet auteur, indiquent que la méthode est vingt fois plus sensible que celle à l'eau oxygénée. Toutefois, la solution devra être neutre et des métaux tels que le fer, le molybdène, le chrome, le tungstène, l'uranium, le cérium, l'aluminium, le thorium, le zirconium, le zinc, éliminés.

C) *Groupe de réactions obtenues avec divers produits non-phénoliques.*

a) FENTON (150), a montré que l'acide dihydroxymaléique $\text{COOH-COH} = \text{COH} - \text{COOH}$ donne avec les solutions de titane tétravalent, un précipité ou une coloration vive suivant les circonstances : précipité brun chocolat avec les solutions chaudes et pas trop diluées, coloration rouge orangé intense avec les solutions froides et diluées, (1:15.000), encore jaune paille avec les solutions au millionnième. La réaction, d'après l'auteur, est quinze à vingt fois plus sensible que celle de WELLER.



La solution rouge ou jaune est colloïdale, précipite par ébullition ou addition de sels : le précipité s'agglomère en une poudre très fine, d'apparence noire.

La réaction est intéressante, non seulement par sa grande sensibilité, mais aussi par une spécificité relative. Le thorium, le zirconium, le cérium et l'étain ne donnent pas de coloration avec le réactif; les vanadates donnent une coloration bleue; les molybdates et les uranates donnent une coloration rouge ou brune, mais ils se distinguent facilement du titane, car les acides font disparaître cette coloration. La coloration brune obtenue avec les tungstates devient bleue. Le fer trivalent n'est gênant que par son pouvoir oxydant sur le réactif; cet inconvénient peut être écarté par une réduction préalable.

FENTON considère la combinaison obtenue comme un dérivé du titane quadrivalent parce qu'on l'obtient dans des solutions ayant ce degré d'oxydation. PICCARD (173), par contre, en le comparant au complexe formé par le pyrocatéchol, en fait un composé du titane trivalent. La combinaison avec le pyrocatéchol s'obtient aussi bien avec Ti III qu'avec Ti IV à l'abri de l'air; l'oxydation par le pyrocatéchol doit être exclue; la réduction, par contre, est très vraisemblable. L'hydroquinone qui ne donne de coloration jaunée ni avec Cl_3Ti , ni avec ClTi , en produit une immédiate avec ce dernier chlorure si la réaction a lieu en présence d'acide oxalique; le diphénol réduit ClTi en trichlorure, lequel réagit avec l'acide oxalique.

Le pyrocatéchol cumule la propriété réductrice de l'hydroquinone et celle de former, comme l'acide oxalique, avec le titane trivalent un complexe jaune.

L'acide dioxymaléique provoquerait de même la réduction $\text{Ti IV} \rightarrow \text{Ti III}$; puis l'excès de cet acide ou un produit de son oxydation donnerait la combinaison jaune. FENTON ne dit pas si l'acide dioxymaléique fournit aussi une réaction avec Cl_3Ti ; mais il signale que l'acide dioxytartrique et les sels de Ti IV donnent un précipité jaune qu'on obtient à 70-80°. Les deux combinaisons de l'acide dioxymaléique et de l'acide dioxytartrique paraissant analogues, FENTON suppose qu'il y a dans le second cas, réduction de l'acide dioxytartrique en acide dioxymaléique et formation de TiO_3 .



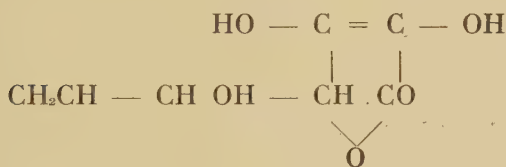
Il est peu probable qu'un agent de réduction comme l'acide dioxytartrique, oxyde Ti IV en Ti VI, transforma-

tion qui n'est réalisée que par un oxydant très énergique comme O_2H_2 . Il faut plutôt envisager la transformation $Ti\ IV \rightarrow Ti\ III$ et la réaction de ce dernier avec l'acide dioxytartrique ou l'un de ses produits d'oxydation.

b) ETTORI (150 bis), en 1936, remarquant que les substances qui donnent des colorations intenses avec le titane, présentent souvent un groupement ene-orthodiol



comme le pyrocatéchol, l'acide gallique, l'acide dioxy-maléique, conclut que l'acide ascorbique pourvu du même groupement



doit fournir une coloration très vive aussi.

L'expérience a confirmé la prévision : la coloration est sous la dépendance du pH; elle est maxima pour $pH = 4,6$.

D'après ETTORI, une réaction du même type est fournie par l'adrénaline, la dihydroxyphénylalanine, le pyrogallol, le tanin.

Par contre, ni l'acétylacétate d'éthyle, ni l'acide acétylacétique ne donnent de coloration, ni le gaïacol, c'est-à-dire le pyrocatéchol dans lequel un OH est méthylé et encore moins le thymol.

Cependant, nous avons vu que gaïacol et thymol fournissent de belles colorations en milieu sulfurique con-

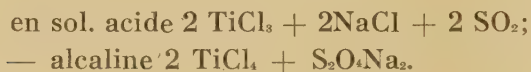
centré; ces colorations ne paraissent avoir rien de commun avec les précédentes.

Nous n'avons pas retenu comme intéressant dans ce travail, l'emploi de l'acide ascorbique, car la coloration obtenue avec l'acide gallique se prête beaucoup mieux au dosage colorimétrique, et est nettement plus sensible.

c) Acide oxalique. — Les sels de titane donnent une coloration jaune avec l'acide oxalique; cette réaction est moins intense que celle donnée par la pyrocatéchine. PICCARD (148).

d) Hydrosulfite de sodium — $S_2O_3Na_2$ — BRUNEK (149). — Une solution neutre ou faiblement acide de titane se colore en rouge violet par action de l'hydrosulfite de Na. La coloration est lente à apparaître. On peut, à l'aide de cette réaction, reconnaître encore 0 mg. 02 de TiO_2 dans un cc. de liquide.

On n'a pas de coloration en solution alcaline. L'équilibre est le suivant :



e) Curcuma. — Les sels de Ti IV donnent avec la soie visqueuse imprégnée de teinture de curcuma, une coloration rouge brun à violette : sensibilité 1/5000. STEIDLER (141).

Nous terminerons la revue des techniques de caractérisation et des dosages du titane par l'énumération des essais microchimiques, bien que ceux-ci, de toute évidence, ne puissent servir pour le dosage du titane dans les eaux minérales.

f) *Divers sels et métaux.*

1. Réaction de Behrens. Le chlorure de potassium colore une solution d'oxyde de titane dans le fluore de K. La coloration apparaît lentement et il se forme des cristaux de TiF_6K_2 . La limite de la réaction est atteinte pour 0,06 de titane. Les cristaux mesurent de 60 à 90 μ .

2. Le chlorure de rubidium colore une solution d'oxyde de titane dans l'acide fluorhydrique. Si la solution contient 0,2 % de titane, les cristaux colorés apparaissent en deux minutes. Ils ont pour formule TiF_6Rb_2 , le chlorure de caesium donnant instantanément des cristaux de 8 à 12 μ . Les premiers avec le rubidium mesurent de 60 à 90 μ , ils sont en lamelles hexagonales et oblongues. La limite de la réaction est atteinte à 0 gr. 001 de titane.

3. Le ferrocyanure de potassium donne un précipité brun très finement divisé. Une petite quantité de fer produit une coloration verte par suite du mélange de la coloration initiale avec le bleu de Prusse formé.

4° Pour mémoire, le zinc et l'étain cités plus haut.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I

**CHOIX D'UNE TECHNIQUE D'ISOLEMENT
ET DE DOSAGE DU TITANE**

A) Choix de la méthode de séparation

Dès le début de ce travail, il nous est apparu que, dans un milieu aussi complexe que l'eau minérale, il était difficile et laborieux d'éliminer successivement tous les ions métalliques pour ne conserver que le titane. Si, comme *a priori* on peut le prévoir, le métal ne s'y rencontre qu'en faible quantité, ne risque-t-on pas au cours des longues opérations de séparation, d'en perdre une fraction importante. Lorsqu'on suit la méthode générale d'analyse des eaux, le titane doit rester avec la silice, après l'insolubilisation de celle-ci en milieu chlorhydrique, accompagné de sulfates insolubles. Après la fusion au bisulfate de K de ce résidu et un traitement à l'eau froide, une ébullition prolongée devrait précipiter l'acide titanique. Or, une note de TRUCHOT (74) citée plus haut, signale que l'élimination de la silice par l'emploi de FH, risque d'entraîner le titane si celui-ci n'est pas au préalable insolubilisé par SO_4H_2 , au cours d'un triple traitement, suivi d'évaporations de cet acide.

Cette méthode, d'ailleurs, ne prive pas la solution de la présence de certains ions, qui, nous le verrons plus loin, peuvent gêner dans notre dosage colorimétrique, et dès lors, il semblait inutile de procéder à de telles opérations, si nous devions ensuite considérer ce mélange complexe et renouveler sur lui de nouvelles opérations analytiques. En résumé, ce terme, par lequel passaient la plupart des auteurs au cours des analyses d'eaux était-il inévitable?

Mme C. VORONCA-SPIRT a cependant choisi cette voie pour le dosage du titane dans les cendres de plantes ou d'organes. Elle élimine sa silice par l'acide fluorhydrique, et dans des conditions jugées défavorables par TRUCHOT.

D'autre part, au cours des expériences par nous effectuées, nous avons toujours vu les méthodes colorimétriques utilisées perdre en spécificité ce qu'elles gagnaient en sensibilité. Il est donc indispensable d'opérer dans un milieu qui soit le moins complexe possible. C. VORONCA-SPIRT a été amenée à supposer que le vanadium n'existait qu'en quantités telles, qu'elles ne pouvaient intervenir dans son dosage, et à négliger l'existence du molybdène qui, s'il donne une coloration différente à forte dose; peut sûrement, à l'état de traces, troubler la réaction de WELLER.

Seule, parmi les méthodes étudiées, celle au cupferron avait l'avantage de nous donner le titane dans un précipité relativement simple, puisque, formé dans certaines conditions, il peut, d'après MAILLARD et ETTORI, ne contenir, à côté du titane, que du fer, du cuivre et du zirconium. Les quantités de ces métaux présents dans les eaux minérales étant généralement très faibles, il ne pouvait être question de se borner à une précipitation spontanée par le cupferron. Il fallait, en vérité, introduire une quantité suffisante de fer pour réaliser la capture et l'entraînement du titane, éventuellement du cuivre et du zirconium.

Le cupferron.

Sous le nom de cupferron, O. BAUDISH (151) a introduit dans l'analyse chimique le sel d'ammonium de la

nitrosophénylhydroxylamine comme réactif pour précipitation du cuivre et du fer, et pour la séparation de ces deux métaux.

La synthèse fut effectuée pour la première fois par A. WOHL (152), en 1894. BAUDISH (151) en a donné la méthode de préparation suivante :

60 gr. de nitrobenzène, 30 gr. de chlorure d'ammonium sont agités avec 1.000 cm³ d'eau, jusqu'à émulsion. On y ajoute 80 gr. de poudre de zinc par petites portions, en ayant soin de conserver au mélange, une température de 16 à 18°, par l'addition de glace pilée, jusqu'à la disparition de l'odeur de nitrobenzène. La réaction dure environ trente minutes; le précipité obtenu est gris. On filtre pour séparer l'hydroxyde de zinc formé, et on lave le filtre avec de l'eau glacée deux ou trois fois. Le filtrat, refroidi à 0°, est saturé de chlorure de sodium. La phénylhydroxylamine cristallise alors en aiguilles blanches, qu'on rassemble dans un entonnoir perforé, et qu'on sèche par compression entre des feuilles de papier filtre. Le rendement est d'environ 70 à 80 %. Les cristaux ainsi obtenus sont dissous dans 300 à 500 cm³ d'éther commercial et la solution est filtrée pour la débarrasser d'un résidu de chlorure d'ammonium.

La solution éthérée, refroidie à 0°, est saturée avec du gaz ammoniac sec, et additionnée d'une quantité déterminée de nitrite d'amyle (une molécule pour chaque molécule de nitrobenzène).

Les cristaux blancs du sel d'ammonium de la nitrosophénylhydroxylamine apparaissent immédiatement. Après filtration et lavage à l'éther, ils sont séchés au papier filtre et placés en flacons bien bouchés, avec une petite quantité de carbonate d'ammonium.

Quelques modifications de détails ont été apportées à cette méthode. C.-S. MARVEL et O. KAMM (153), donnent des indications pour obtenir des rendements supérieurs en partant de plus grandes quantités de nitrobenzène.

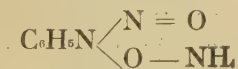
D.-R. KASANOF (154), démontre que l'affaiblissement du rendement pratique par rapport au rendement théorique est dû à la formation d'une mince couche d'oxyde de zinc, sur les particules de zinc, et qu'on peut obtenir une amélioration en amalgamant d'abord la poudre de zinc.

W-K. SLATER (155), utilise le nitrite de méthyle au lieu du nitrite d'amylo pour introduire le groupement nitroso. Le produit industriel est généralement pur.

C'est un composé blanc et cristallin dont le point de fusion est à 162°. Il est facilement soluble dans l'eau, légèrement dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Il cristallise en paillettes blanc d'argent dans l'alcool chaud contenant un peu d'ammoniac gazeux. Il se décompose lentement quand il est exposé à l'air, et à la lumière, en devenant d'abord jaune, puis brun, et en dégageant une odeur piquante qui rappelle celle du nitrobenzène. La décomposition cependant est fortement retardée par les vapeurs de carbonate d'ammonium.

Le réactif est préparé extemporanément par simple dissolution du composé dans l'eau froide à 6 ou à 4 % suivant les auteurs.

Il paraît y avoir quelque incertitude sur la structure moléculaire du cupferron. Deux formules ont été proposées par BAMBERGER et ANGELI :

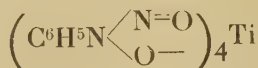


BAMBERGER



ANGELI

Le radical ammonium du cupferron est remplaçable par des métaux, formant des sels variés de nitrosophénylhydroxylamine. Il précipite ainsi quantitativement à l'état de dérivés métalliques, les sels de cuivre bivalent (en gris verdâtre), de fer trivalent (en jaune grenat), de titane (en jaune serin), de zirconium (en blanc), d'uranyle (en brun), de vanadyle (en rouge brun). Il précipite aussi, mais incomplètement les sels d'argent, de plomb, de bismuth, de mercure, d'étain, de tungstène, de thorium. Ces dérivés sont remarquablement stables; quelques-uns sont des composés cristallisés de composition chimique définie; celui du titane a pour formule



En choisissant convenablement l'acidité du dissolvant, il est possible de précipiter sélectivement certains métaux et de laisser les autres en solution et d'effectuer ainsi de nombreuses et utiles séparations.

ÉTUDE DES CONDITIONS DE PRÉCIPITATION

Ce furent SCHROËDER (156), BELLUCI et GRASSI (157), qui proposèrent l'emploi du cupferron pour la précipitation du titane et qui démontrèrent amplement que cette précipitation est non seulement possible, mais que des résultats très concordants peuvent être obtenus par ce moyen. La connaissance des conditions convenables de précipitation a été étendue par THORNTON (158) et LUNDELL et KNOWLES (159).

La solution titanique peut contenir presque tous les acides : sulfurique, chlorhydrique, nitrique, acétique, tartrique, citrique, etc... Cependant, les trop fortes concentrations d'acide nitrique sont à éviter, en raison de l'action oxydante sur le cupferron. L'acide sulfurique utilisé le plus souvent pour acidifier peut atteindre une concentration de 40 % sans exercer aucune action dissolvante sur le précipité. Cependant, une telle quantité d'acide n'a pas été jugée nécessaire dans les séparations préconisées.

La solution témoin, contenant 40 cm³ d'acide sulfurique pur est dilué avec de l'eau jusqu'à 400 cm³. Il ne faut pas espérer une précipitation de plus de 0 gr. 20 de O₂Ti à la fois, et ceci même exigera un filtre de 15 centimètres de diamètre. Le vase est placé dans un bain de glace pilée, et on ajoute une solution récemment filtrée de cupferron à 4 %, goutte à goutte, en agitant constamment, jusqu'à présence d'un fort excès; une fois et demie la quantité ne gêne pas. Le titane se précipite en un précipité flocculeux jaune canari qui est aisément rassemblé par agitation. Il faut filtrer rapidement sans utiliser l'aspiration, et, après avoir vérifié par addition de réactif au liquide surnageant que la précipitation est complète. La formation d'un petit précipité blanc de nitrosophénylhydroxylamine qui disparaît rapidement indique un excès de réactif. Cependant, un trouble jaune montre qu'il est indispensable d'en ajouter une nouvelle quantité. Il est nécessaire de vérifier également le filtrat par addition de cupferron. Le précipité est lavé deux fois par de l'acide chlorhydrique glacé, au dixième. Débarrassés du liquide de lavage, le papier et le précipité sont placés dans un creuset de platine taré, et chauffés à 110°. Après les pre-

mières fumées, on élève progressivement la température jusqu'à la combustion du charbon. On donne alors la puissance complète du bec Méker pendant 20 minutes; le produit obtenu est O_2Ti .

Les auteurs insistent sur la nécessité de précipiter à froid, car vers la température de l'eau bouillante, le complexe s'agglomère en une huile noire qui, par refroidissement, forme une masse résineuse. Il y a quelquefois une légère tendance à se former une solution colloïdale, mais un précipité entièrement coagulé se produit presque immédiatement lorsqu'on ajoute le réactif à une solution très diluée de titane.

INFLUENCE DES ÉLÉMENTS PRÉCIPITÉS AVEC LE TITANE

Nous avons vu plus haut qu'en nous plaçant dans certaines conditions de précipitation que nous définirons d'ailleurs plus loin, on peut obtenir un complexe ne contenant que le titane, le fer, le cuivre et le zirconium de la solution. Il s'agit donc d'étudier l'influence de ces ions sur le dosage du titane et les moyens de les éliminer dans les cas où ils gênent.

1° *Fer*.

Presque toutes les méthodes de dosage colorimétrique du titane, et en particulier celle que nous avons utilisée au cours de ce travail, ne peuvent être employées en présence de fer. Nous avons relevé précédemment quels étaient les artifices proposés pour annihiler son influence, dans la méthode de WELLER.

Nous avons cherché à l'éliminer en employant l'hydrogène sulfuré qui le précipite à l'état de sulfure en milieu alcalin. Mais au cours de cette opération, le titane est également précipité.

Or, on sait depuis longtemps que certains éléments peuvent être dissimulés vis-à-vis de leurs réactifs habituels, échapper notamment aux réactions de précipitations lorsqu'ils se trouvent en présence de diverses matières organiques, capables de former avec eux des combinaisons complexes. L'acide citrique, l'acide tartrique, la dextrine, la saccharose, le glucose, le lactose, etc..., en quantité suffisante sont assez souvent aptes à jouer ce rôle. Un composé inorganique, le pyrophosphate de sodium, assez curieusement d'ailleurs, peut aussi remplir la même fonction. Ce pouvoir inhibiteur de précipitation a été étudié par de nombreux auteurs, notamment par L.-J. CURTMAN et H. DUBIN (160), pour le fer, le chrome et l'aluminium. En se reportant à la liste ci-dessus, dans laquelle les substances sont, d'après THORNTON (161), dans l'ordre décroissant de leur pouvoir inhibiteur, on voit que l'acide citrique est le plus fort, le lactose le plus faible et que les quatre hydrates de carbone possèdent cette propriété, mais faiblement en égard à celle des deux acides. L'acide mandélique $C_6H_5CHOH.COOH$, n'a qu'un très faible pouvoir d'empêcher la précipitation du titane par l'ammoniaque. Cette propriété, quel que soit son mécanisme, est liée à la présence du groupement hydroxyle. Elle se rencontre chez l'acide glycolique $CH_2OH.COOH$, et non l'acide acétique CH_3COOH , ces deux acides différant l'un de l'autre par la substitution d'un groupement OH à un atome d'hydrogène.

D'ailleurs, la formation d'un complexe, qui dissimule un métal à la plupart de ses réactions habituelles ne s'oppose pas à l'action de tous les réactifs. Le cuivre dissimulé dans la liqueur de Fehling, subit néanmoins l'action réductrice des sucres, avec précipitation d'oxyde cuivreux. Dans le cas du titane une précipitation com-

plète reste possible, grâce à certains réactifs, phosphate d'ammonium, cupferron, par exemple.

En 1825, H. ROSE (162), sépara le titane du fer, en précipitant ce dernier métal, à l'état de sulfure, d'une solution ammoniacale, contenant du tartrate d'ammonium, et il retrouva le titane dans le filtrat, après avoir évaporé à siccité, et détruit l'acide organique par calcination.

Même à l'heure actuelle, le procédé de ROSE reste une des meilleures méthodes que nous connaissions pour la séparation de ces deux éléments, mais les opérations subséquentes, c'est-à-dire l'évaporation et la calcination de la matière organique sont considérées comme très gênantes.

GOOCH (163) a proposé l'oxydation de l'acide tartrique par le permanganate de potassium qui présente de grands avantages, comparativement à l'ancienne méthode, et presque jusqu'à maintenant, c'était l'élimination choisie. Toutefois, elle présente un inconvénient puisqu'on doit utiliser au cours de l'analyse, un nouvel élément, qui risque, par la suite d'être précipité avec le titane. C'est pourquoi H. WDOWISZEWSKI (164), et plus tard THORNTON (165), ont préconisé l'emploi de l'acide nitrique. Un procédé encore préférable est de reprécipiter le titane par le cupferron, qui agit indépendamment des acides organiques, rendant ainsi leur oxydation inutile.

Nous avons essayé d'employer l'acide nitrique, mais la présence de l'ion NO_3 , est une incompatibilité absolue dans la réaction colorimétrique que nous avons adoptée. Il en fut de même pour l'eau de chlore, l'eau de brome, l'hypobromite, dont nous éliminons cependant l'excès.

Nous avons dû revenir à l'emploi du permanganate et détruire, par quelques gouttes d'alcool, à l'ébullition, le léger excès révélé par une coloration rose, et chasser l'alcool. Ceci, ainsi que nous l'avons dit plus haut, a le grand désavantage d'introduire des ions Mn en assez grande quantité, dans un milieu qui doit, pour procéder à notre dosage, être fort simple.

Nous avons eu alors l'idée d'utiliser la glycérine en remplacement de l'acide tartrique. Les résultats obtenus ont été excellents, et ce trialcool a l'immense avantage de ne gêner en rien la réaction colorée postérieure. Il est donc inutile de l'éliminer.

La glycérine se comporte vraisemblablement comme les acides alcools en formant une sorte d'émétique; la fonction acide n'est donc pas indispensable pour empêcher la précipitation du titane avec le fer sous influence du sulfure d'ammonium.

Cette méthode que nous proposons, a donc l'avantage d'éviter une seconde précipitation par le cupferron, ce qui est la seule issue possible, dans le cas où la destruction de l'acide tartrique s'avère indispensable. Cette seconde précipitation est d'ailleurs, le moyen employé par MAILLARD et ETTORI, qui font une seconde capture au zirconium, par addition de ce métal à la solution privée de fer.

2° *Le cuivre.*

Au cours de l'opération dont nous décrivons la technique ultérieurement, le cuivre, qui est l'un des trois métaux qui peuvent se trouver auprès du titane, se trouve également précipité à l'état de sulfure; le sulfure de

cuivre est insoluble dans l'acide sulfurique étendu, et dans le sulfure d'ammonium, que l'on forme par addition d'ammoniaque à la solution saturée de SH_2 . A vrai dire, ce sulfure n'y est pas rigoureusement insoluble; mais de très faibles traces de cuivre ne troublent pas la réaction colorée adoptée.

3° *Le zirconium.*

Le zirconium n'est pas éliminé au cours des opérations de précipitation. Par suite de la présence de la glycérine, il n'est pas éliminé dans le traitement au sulfure d'ammonium, et se retrouve en solution dans les mêmes conditions que le titane.

Nous ne nous sommes pas préoccupés de son élimination, car nous avons choisi une réaction colorée dans laquelle le zirconium ne donne pas de coloration propre. Il fournit seulement un précipité colloïdal, qui se forme pour des doses de métal bien supérieures à celles que l'on peut rencontrer dans les eaux minérales. En fait, nous n'avons jamais observé cette précipitation dans nos dosages.

PRÉCAUTIONS A PRENDRE

1° *Verrerie.*

La présence relativement abondante du titane dans la nature nous a fait une obligation de vérifier, préalablement à nos travaux, le matériel qui serait utilisé.

La concentration des eaux a été effectuée dans des capsules en verre Pyrex, de 1.500 cm^3 . L'analyse de ce

verre ne porte pas trace de titane. Cependant, nous avons porté à l'ébullition pendant 3 heures, dans chacune de ces capsules, 1.000 cm³ d'eau distillée, contenant 50 gr. de bicarbonate de sodium. Nous avons recherché, par notre méthode, le titane dans cette solution. Trois essais ont été négatifs.

Il ne fait pas de doute que c'est au cours de cette opération de concentration que nous risquions d'introduire du titane étranger dans notre échantillon. Il n'en a rien été. Nous pouvons donc supposer, qu'au cours des opérations postérieures, beaucoup moins longues, aucune erreur de cet ordre ne pouvait s'introduire du fait de la verrerie.

2° *Les réactifs.*

Doivent évidemment être rigoureusement purs; et leur pureté a été vérifiée par des essais à blanc qui accompagnaient chaque série de dosage à laquelle nous procédions. C'est ainsi que l'ammoniaque à deux reprises a été l'objet d'erreurs, sans que nous ayons pu jusqu'ici, en connaître les causes.

3° *Filtres.*

Le choix des filtres fut un des points les plus délicats de ce travail. L'emploi des filtres sans cendres courants, pour recueillir nos précipités, nous a longtemps égaré. Dans nos premiers essais quantitatifs, nous avons eu la surprise de voir que la coloration obtenue était à peu près constante quelle que soit la quantité de titane mise en jeu et sans introduire de solution titrée en titane, nous obtenions encore une coloration notable.

Nous avons vérifié successivement tous les produits intervenant dans notre traitement et dans la réaction finale et nous avons reconnu que l'apport accidentel de titane devait être attribué à la cellulose des filtres.

Tous les filtres sans cendres de la Maison Durieux nous ont donné des réactions plus ou moins nettes du titane que nous avons rendues plus manifestes en opérant sur 4 ou 6 filtres à la fois.

Nous avons craint que notre réaction colorée ne suffise point pour affirmer la présence du titane dans les filtres incriminés et pour lever le dernier doute, M. CHARONNAT a demandé à son ami, M. le Professeur SANNIÉ*, Directeur de l'Identité judiciaire, d'effectuer un examen spectrographique de nos filtres.

L'incinération des filtres a été effectuée avec toutes les précautions nécessaires, l'examen spectrographique, réalisé dans des conditions variées, a confirmé la présence de quantités notables de titane.

Ce titane n'appartient pas à la cellulose elle-même, car les filtres SCHLEICHER et SCHÜLL et les filtres BERZÉLIUS ne nous ont pas donné la réaction colorée du titane. Peut-être faut-il incriminer les acides employés pour le lavage des filtres.

Les chimistes susceptibles d'utiliser notre technique, et d'une façon générale ceux qui rechercheront des traces de titane dans un précipité calciné, devront se méfier des filtres.

Les filtres SCHLEICHER et SCHÜLL, et les filtres BERZÉLIUS, nous ont toujours mis à l'abri de cette cause d'erreur.

*Nous remercions M. le Professeur SANNIÉ, d'avoir si obligeamment apporté une vérification formelle à nos résultats.

B) Choix de la technique de dosage colorimétrique

Pour procéder au dosage proprement dit, plusieurs techniques étaient donc à notre disposition, celles de WELLER, LENHER et CRAWFORD, et celle de DAS GUPTA (166), revue par SHEMAKIN et MEUMOLOLOVA (147), que nous avons signalée, avec brièveté, antérieurement.

La sensibilité de la méthode de WELLER, utilisée par C. VORONCA-SPIRT, nous paraît insuffisante. Elle est de 10γ pour 10 cm^3 . Or, le volume du liquide sur lequel nous effectuons la détermination colorimétrique est de 40 cm^3 . C'était donc, pour nous, l'impossibilité de déceler les quantités de titane inférieures à 40γ en utilisant ce procédé. Certes, MAILLARD et ETTORI (35), ont amélioré la sensibilité de la méthode en utilisant des tubes de polarimètre en verre de calibre assez réduit pour que le liquide soit vu sous une épaisseur de 40 cm . de plus, au lieu de procéder au dosage par comparaison, avec des tubes semblables chargés d'étalons à teneur déterminée, ces auteurs employaient pour leur mesure, le photomètre graduel de PÜLFRIED.

La limite indiquée par eux est le quarante millième de milligramme $0,025 \gamma$. Mais, tenant compte des causes d'erreur que pourrait à de telles dilutions provoquer l'intrusion d'un corps étranger, ils s'en tinrent au dix millième de milligramme $0,1 \gamma$, ce qui donne à cette technique une sensibilité 100 fois plus grande que celle dont on disposait auparavant, et dont la limite se tenait vers 10γ ; quant à l'exactitude elle ne semble pas,

d'après les contrôles des auteurs, inférieure à celle de bien d'autres méthodes couramment acceptées.

Nous ne disposons pas, au cours de nos recherches, de tubes calibrés de petit diamètre et d'aussi grande longueur, ni de photomètre de PÜLFRICH. La coloration donnée par l'eau oxygénée sur des quantités de titane de 1γ à 10γ , c'est-à-dire 10 à 100 fois plus fortes que la limite de $0,1 \gamma$ donnée par MAILLARD et ETTORI, ne donne aucune déviation au photomètre de VERNES, dans la mesure de la densité optique.

De la méthode LENHER et CRAWFORD, il ne pouvait être question, puisque, nous devons ici, opérer en solution aqueuse très diluée, et que l'évaporation à sec, laissant un abondant précipité de sulfate d'ammonium, apparaît peu souhaitable.

Il importait donc de trouver une méthode applicable avec un matériel de laboratoire normal, à des doses sensiblement voisines de $0,1 \gamma$ pour 10 cm^3 .

Nous avons choisi la technique de DAS GUPTA (166), utilisant l'acide gallique en présence d'un tampon.

Ainsi que nous l'avons signalé plus haut, l'acide gallique, comme de nombreux phénols, donne en solution aqueuse avec les sels de titane, une coloration jaune, s'il s'agit de faibles traces, tirant au rouge à des doses élevées. Cette coloration est détruite par l'acide oxalique ou un acide minéral en petite quantité. Un excès d'acide acétique, au contraire, est nécessaire pour obtenir ce résultat. Or, si on diminue la coloration obtenue par l'acide gallique en présence d'acétate de sodium, avec un excès d'acide acétique dilué, on peut produire à nouveau l'intensification par addition d'acétate de sodium ou d'ammonium. De cette observation, DAS GUPTA a conclu que la présence d'un de ces deux

sels était essentielle pour obtenir la coloration maxima, quand on utilise une petite quantité d'acide gallique. On peut dire qu'alors la concentration de la substance colorée atteint son maximum grâce au pH réalisé par l'acétate de sodium ou d'ammonium. L'acide acétique, au contraire, produit une régression de la coloration. Le renforcement de la coloration, par un excès d'acide gallique, peut s'expliquer selon DAS GUPTA, par ce fait qu'un excès de cet acide, de même que l'acétate, produit, par modification du pH du milieu, une combinaison plus complète des molécules colorées. En outre, la coloration obtenue avec une solution d'acide titanique et un excès d'acide gallique, puis atténuée par l'acide acétique, se relève par addition d'acide gallique, aussi bien que par addition d'acétate.

DAS GUPTA, utilisant cette réaction, a décelé 0,003 mg., soit 3 γ dans 4 à 5 cm³; la sensibilité est donc de 0,6 à 0,8 $\times 10^{-6}$. Nous verrons ultérieurement si elle peut être améliorée.

L'influence de nombreux métaux, et de sels qui risquent d'accompagner le titane au cours de sa recherche a été étudiée par l'auteur. Employant, soit l'acide gallique en solution aqueuse, soit l'acide gallique et l'acétate de sodium ou d'ammonium, soit enfin, l'acide gallique en solution sulfurique concentrée, il a pu retrouver du titane en présence de métaux, tels que l'aluminium, le beryl, le chrome, le cerium, le thorium, l'yttrium, le zirconium, le vanadium, l'uranium, le tungstène, le molybdène, le manganèse, le calcium, le strontium, le baryum, le zinc, le nickel, le cobalt, le magnésium. Dans le cas de l'aluminium, du thorium, du zirconium, du cerium et de l'yttrium, avec lesquels l'acide gallique et l'acétate de sodium produisent un précipité blanc

gélatineux, il est conseillé d'effectuer le dosage en utilisant des témoins contenant ces mêmes métaux. En présence d'uranium, le titane peut être décelé sans que la sensibilité de la méthode soit amoindrie. Il suffit, dans ce cas, d'ajouter de l'acétate d'ammonium dilué ou un peu d'acide acétique dilué, après l'addition d'acétate de Na, de telle façon que la couleur produite par l'uranium et l'acide gallique soit détruite par une très faible acidité. Mais, dans ce cas, la présence d'autres éléments tels que le molybdène, le tungstène, le niobium gêne, en produisant une coloration. Il faut alors ajouter en présence du tungstène, du perhydrol, avant l'addition d'acide gallique et d'acétate de Na. La coloration rouge violet antérieure devient jaune caractéristique du titane et est due à la réduction du titane tétravalent.

Comme une solution de molybdate alcalin, donne avec l'acide gallique et l'acétate de Na, une coloration identique à celle du titane, la recherche de cet élément en présence de molybdène n'est pas possible avec ces réactifs. Mais, au moyen de l'acide gallique en solution concentrée, la recherche du titane se fera aisément.

Les effets de la présence de sels alcalins, pyrosulfates, phosphates, et sels d'ammonium (fluorures, chlorures, et oxalates), doivent également être notés.

La présence de phosphates alcalins (quelle que soit leur quantité) produit une diminution de moitié de la sensibilité, et la présence d'un excès de chlorure d'ammonium amène la formation d'un trouble dans la solution témoin après l'addition du réactif. Les fluorures retardent anormalement la formation de la coloration. Leur présence n'est donc pas acceptable. Pour le reste, aucun trouble n'a été observé.

Enfin, l'auteur signale que cette réaction donne une coloration proportionnelle à la quantité de titane présente dans la solution, et qu'elle peut donc nuire à un dosage colorimétrique. Nous avons procédé à la vérification des expériences de DAS GUPTA, et c'est de sa méthode que nous nous sommes inspirés.

Des travaux ci-dessus, il faut rapprocher ceux de F.-M. SHMYAKIN et MEUMOLOLOVA (147). Ces auteurs, reprenant les expériences précédentes, indiquent un détail de technique important : la solution des sels de titane ne doit à aucun moment être mise en contact avec la solution d'acétate de Na sans que l'acide gallique soit déjà présent. Ils indiquent aussi les quantités de réactifs qui leur paraissent les plus adéquates :

8 cm³ d'une solution d'acide gallique à 1/100,

4 cm³ d'une solution d'acétate de Na à 5 %

dans 50 cm³ de volume total de liquide contenant environ 0 mg. 005 à 0 mg. 01 de titane par cm³.

Les marges d'emploi de cette technique sont comprises entre 0 γ, 3 et 80 γ par cm³. Les auteurs ajoutent enfin que la solution devra être neutre.

Les premiers essais que nous avons faits, sur notre solution sulfurique de titane obtenue antérieurement, en nous inspirant de ces chiffres ont été entièrement négatifs. La zone de pH, dans laquelle la réaction colorée est possible paraît, en effet, relativement étroite. Et des diverses solutions tampons essayées, seule une solution d'acétate de sodium, mais bien plus fortement concentrée que celle des précédents auteurs, nous a donné satisfaction.

Les auteurs indiquant que la réaction du milieu devait être neutre, nous avons d'abord utilisé les trois solutions tampons suivantes, et, ceci sans résultat :

pour une double raison sans doute, c'est qu'elles donnaient un pH non convenable, et que, d'autre part, elles introduisaient dans le milieu des ions étrangers, dont l'influence, déjà signalée, pour certains d'entre eux, était néfaste.

Ce furent les solutions suivantes :

1°	Soude	M	+ Citrate de soude	M	pH
		—		—	
		10		10	
	4 cc.	75	5 cc.	25	6.69

2°	Phosphate mono-potassique	M			
		—			
		15			
	5 cc.		5 cc.		6.81
	4 cc.		6 cc.		6.97

3°	Acide borique				
	+ NaCl		+ Borate Na		
	M		M		
	—		—		
	5		20		
	9 cc.	7	0 cc.	3	6.77

La solution d'acétate de Na utilisée est à 30 %. Nous en prenons un volume de 15 cc. Quand on fait varier ce chiffre, la coloration ne change pas, et, à cette dosé, est certainement à son intensité maxima.

Le pH est alors de 5,5 ce qui ne correspond pas à la condition de neutralité formulée par SHEMAKIN et MEUMOLOLOVA.

Préparation de la solution étalon.

Nous avons exposé antérieurement les différents modes de préparation des solutions étalons.

Une technique nous paraissait heureuse; celle qui employait de fluotitanate de K. Mais (voir ci-dessus), la présence de l'ion F est inacceptable dans la solution. Dans nos premiers essais, nous avons utilisé la méthode suivante :

1° On pèse sur une balance de précision, sensible au 1/50^e de milligramme, 5 milligrammes d'anhydride titanique. On les verse alors dans une capsule de platine, contenant 25 cm³ d'acide sulfurique peu concentré. On chauffe à plusieurs reprises, avec dégagement de fumées blanches. Après dissolution de l'oxyde on complète à 100 cm³. 1 cm³ de la solution contient alors 0 mg. 05 de titane en TiO₂, soit 50 γ.

Cette solution mère sert ensuite aux dilutions successives dans l'eau distillée, faites de telle façon, qu'on puisse avoir :

Dilution au 1/10. — Solution N° 1 : 1 cm³ = 5 γ;

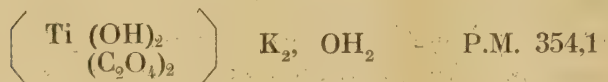
Dilution au 1/50 — Solution N° 2 : 1 cm³ = 1 γ;

Dilution au 1/100 — Solution N° 3 : 1 cm³ = 0,5 γ.

2° Par la suite, nous avons préféré utiliser comme THORNTON et ROSEMAN (167), l'oxalate double de titane et de potassium pour la préparation des solutions étalons.

Ce sel s'obtient très facilement en suivant le procédé de PECHARD (168). L'acide titanique précipité par le carbonate de sodium d'une solution de tétrachlorure de titane est dissous dans une solution chaude d'oxalate

acide de potassium. La solution filtrée, concentrée, donne des cristaux tricliniques qu'on purifie par trois recristallisations. La composition de ces cristaux correspond à :



On a soutenu que l'acide oxalique n'avait point d'influence sur la réaction colorée. C'est peut-être vrai pour la réaction de WELLER. S'il en était ainsi pour celle de DAS GUPTA, nous pourrions utiliser directement notre étalon. Il donne bien la réaction colorée avec l'acide gallique après traitement par l'acétate de sodium, mais nettement plus faible qu'après destruction préalable de l'acide oxalique par l'acide sulfurique concentré.

Nous avons préparé nos solutions titrées en partant de 443 mg. de titanoxalate de potassium pur séché à l'air, correspondant à 100 mg. de O_2Ti . Cette prise d'essai est chauffée à feu nu dans un cristalliseur Pyrex avec 2 cm³ d'acide sulfurique concentré jusqu'à cessation de dégagement gazeux. Nous étendons alors 1.000 cm³ avec de l'eau distillée. 1 cm³ de cette liqueur correspond à 100 γ de O_2Ti . Cette solution titrée se conserve assez longtemps pour permettre des séries de dosages après dilutions successives.

SOLUTION DES RÉACTIFS

Nous préparons une série de tubes à essais de diamètre assez réduit, et d'éprouvettes de 50 cm³, dans lesquelles nous mettons des quantités croissantes de ti-

tane, nous égalisons les volumes des solutions témoins (ceci pour obtenir le minimum de volume), avec celui de notre échantillon, et nous ajoutons les réactifs; les doses de ceux-ci sont les suivantes :

Solution d'acide gallique à 1/100	5 cm ³
Solution d'acétate de Na à 30/100	15 cm ³

Des essais, pour obtenir une gamme étalon artificielle, entrepris sur les chromates neutre et acide de potassium, certains sels de cobalt, l'hélianthine, ne nous ont pas donné d'aussi bons résultats que l'emploi de la solution titanique préparée à chaque essai. Malgré le surcroît de manipulation, nous avons préféré nous y tenir.

Malheureusement, l'intensité de la coloration obtenue a été pour toutes nos expériences, si faible, que dans aucun cas, nous n'avons pu utiliser le colorimètre, même par contraste, sur fond de couleur. Il en fut de même dans la mesure de la densité optique par le photomètre de Vernes; aucune déviation ne fut donnée par l'appareil.

SENSIBILITÉ DE LA MÉTHODE

Nous avons disposé des quantités décroissantes de titane, dans des tubes à essai, avec de l'eau distillée en quantité telle, que nous ayons, après l'addition des réactifs un volume final de 40 cm³. Les quantités de TiO₂ étaient les suivantes :

Dans 40 cm ³ N° 1.....	5 γ.
N° 2.....	2 γ,5.
N° 3.....	1 γ.
N° 4.....	0 γ,5.
N° 5.....	0 γ,25.

Jusqu'à 0 γ,5, on perçoit fort nettement une légère coloration jaune serin.

La sensibilité de la méthode MAILLARD-ETTÖRI qui utilise le photomètre, est, d'après les auteurs, 0 γ,1 pour 10 cm³. Ce qui correspond à 0 γ 4, pour les 40 cm³ que nous utilisons. On peut donc dire que, à volume égal, la sensibilité est la même.

Il ne fait d'ailleurs, pour nous, aucun doute que nous pourrions déceler aisément le dixième de γ, en concentrant la liqueur finale à un plus faible volume. Hélas! à une telle dilution, la solution assez fortement concentrée en $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ prend une légère teinte jaune qu'il importe d'éviter.

TECHNIQUE DE PRÉCIPITATION, DE SÉPARATION ET DE DOSAGE DU TITANE DANS LES EAUX MINÉRALES

Appliquée aux eaux minérales, notre technique est donc la suivante :

Les eaux (volume de 1 litre environ) sont concentrées dans des proportions assez variables. S'il s'agit d'eaux bicarbonatées sodiques, par exemple, on peut concentrer jusqu'à formation d'un dépôt abondant, puisque ce précipité sera facilement dissous par addition ultérieure d'acide sulfurique. S'il s'agit d'eaux sulfatées calciques, il est préférable d'arrêter la concentration après la formation d'une mince pellicule; un excès de sulfate précipité pourrait toutefois être dissous dans l'eau sulfurique chaude. S'il s'agit, enfin, d'eaux fort peu minéralisées, telles que celles d'Uriage, on peut sans inconvénient concentrer jusqu'au tiers ou au quart du volume initial.

Nous ajoutons alors à l'eau concentrée une quantité d'acide sulfurique pur, égale à 5 parties pour 100 d'eau, puis 6 milligrammes de fer III à l'état de sulfate, si les eaux en contiennent peu; au contraire, si les eaux, comme celles de Saint-Nectaire par exemple, sont très chargées en fer, 3 milligrammes sont amplement suffisants et même souhaitables, pour ne pas augmenter inutilement le volume du précipité. L'addition de fer a pour but de favoriser la capture du titane et l'obtention d'un précipité plus dense. On ajoute enfin 30 mg. d'acide tartrique.

Le récipient qui contient le liquide, est préalablement placé dans la glace pilée, et y reste jusqu'à la fin de l'opération. On attend que la solution, échauffée par l'addition d'acide sulfurique soit refroidie par le mélange glace-eau, et on ajoute, goutte à goutte en agitant, 25 cm³ d'une solution à 1 % de cupferron préparée extemporanément. L'agitation et l'addition fractionnée sont essentielles pour éviter la formation d'un précipité colloïdal, traversant le filtre et difficile à détruire même par addition d'un électrolyte; ce précipité colloïdal se forme souvent dans le cas des eaux fortement silicatées. Pour détruire l'état colloïdal, il ne faut pas chauffer; on risquerait de décomposer le cupferron, et son complexe métallique. Malgré l'emploi d'électrolytes, de modes de filtrations divers, malgré des agitations prolongées, nous n'avons pu, quant à nous, en une telle occurrence, obtenir un résultat satisfaisant.

On laisse reposer 10 minutes en agitant à plusieurs reprises. On filtre alors, sur filtre sans cendres, en évitant une filtration trop rapide ou par essorage. Contrairement à l'avis de CLOWES et COLEMAN (169), qui utilisent le Buchner, l'emploi de ce filtre ne nous a pas

donné de bons résultats. Le précipité et le filtre sont portés à l'étuve durant 12 heures. Le filtre est ensuite brûlé et calciné dans une capsule de platine. Il ne reste alors, grâce à notre capture ferrique, que des résidus éventuels de Fe_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , CuO . Ce résidu d'oxydes est en général difficilement ou incomplètement soluble dans les acides; on le chauffe avec 10 gouttes de lessive de soude concentrée exempte de titane; le mélange refroidi est additionné avec précaution de 40 gouttes d'acide sulfurique pur, et chauffé légèrement, jusqu'à dissolution. On ajoute 25 cm^3 d'eau distillée et on porte à l'ébullition. On verse alors ce liquide dans un Erlenmeyer, tout en lavant la capsule de platine avec 5 cm^3 d'eau distillée, de façon à compléter à 30 cm^3 .

Cette solution est alors additionnée de 0 cm^3 . 5 de glycérine rigoureusement pure, neutralisée par l'ammoniaque, puis légèrement acidifiée par SO_3H_2 concentré. (Virage au papier de tournesol.) Elle est saturée par SH_2 , et de nouveau alcalinisée par l'ammoniaque. Le fer et le cuivre précipitent sous la forme d'un abondant précipité noir. On filtre sur filtre sans cendre et on revient en milieu acide par quelques gouttes de SO_3H_2 . Après chauffage à l'ébullition pour rassembler le précipité de soufre on filtre à nouveau. On achève le rassemblement des dernières particules de soufre, en portant à l'ébullition de 5 à 10 minutes, jusqu'à ce que le liquide soit rigoureusement incolore. On laisse refroidir.

Dosage colorimétrique. — La solution ainsi obtenue est celle sur laquelle sera effectué le dosage. (Le volume en est généralement voisin de 15 cm^3). Elle est versée dans un tube à essai si possible gradué et de calibre donné. On y ajoute alors :

5 cm^3 de la solution d'acide gallique à 1 %;

15 cm³ de la solution d'acétate de sodium à 30 %.

Le volume définitif est de X cm³.

Parallèlement, on prépare dans des tubes à essai identiques, une gamme étalon, comprenant des quantités croissantes de la solution étalon et représentant 0 γ, 5, 1 γ, 2 γ, 3 γ, 4 γ, 5 γ, 6 γ de TiO₂.

On ajoute alors une quantité équivalente de réactif, soit 5 cm³ de la solution d'acide gallique et 15 cm³ de la solution d'acétate de soude. On complète le volume des étalons au volume X de la solution à doser avec de l'eau distillée.

Il suffit, dès lors, de procéder à la comparaison de l'intensité colorimétrique de la solution avec celles des étalons.

CHAPITRE II

CARACTÉRISATION CHIMIQUE DU TITANE DANS LES EAUX MINÉRALES FRANÇAISES

Le titane des eaux minérales ayant été le plus souvent décelé par la spectrographie et sans indication quantitative, nous avons essayé d'appliquer la méthode que nous venons de décrire pour préciser l'ordre de grandeur des teneurs en titane.

EAUX DE VICHY

Nous avons examiné en premier lieu les eaux de Vichy dont une source au moins a fait l'objet d'une détermination quantitative; nous avons déjà cité l'analyse de l'Institut d'Hydrologie (40), qui attribue à l'eau de la Source Chomel, 100 γ de O_2Ti par litre.

Une pareille teneur doit permettre la caractérisation directe sur l'eau. Nous avons donc opéré sur l'eau d'une bouteille de la Source des Célestins en prenant soin de la neutraliser au préalable par de l'acide sulfurique dilué. 20 cc. d'eau minérale neutralisée + 5 cc. de solu-

tion d'acide gallique + 15 cc. d'acétate de sodium n'ont donné aucune coloration. Puisque 0, γ 5 de O_2Ti dans l'essai produisent une coloration notable, la teneur de l'eau examinée est donc inférieure à 25 γ par litre, c'est-à-dire très inférieure à la valeur indiquée pour la Source Chomel.

On peut objecter à cette conclusion, l'influence défavorable des ions F et PO_4 sur la coloration développée par le titane dans notre réaction.

Les ions PO_4 , à vrai dire, ne figurent dans les Sources de Vichy qu'à l'état de traces, ne pouvant intervenir dans la réaction. Les ions fluorure y comptent par milligrammes (170). Nous avons donc pris 1,5 γ de O_2Ti prélevés dans la solution étalon; nous y avons ajouté 5 mg. de fluorure de sodium et avons complété le volume à 20 cc. par l'eau distillée; après addition d'acide gallique et d'acétate de sodium comme d'habitude, nous avons observé une coloration légèrement inférieure à celle d'un témoin non fluoré. L'effet de 250 mg. de fluorure de sodium par litre, taux de fluorure très inférieur à celui des eaux de Vichy, reste très minime et ne suffit pas pour expliquer l'absence de coloration directe.

L'eau de la Source Grande Grille ne nous a pas non plus donné de réaction directe.

Nous avons alors effectué la même détermination après entraînement du titane avec le fer, puis élimination du fer, en opérant sur un litre d'eau minérale. Nous avons obtenu des colorations minimales qui nous permettent de fixer approximativement la teneur en O_2Ti par litre à :

1,5 γ Source de la Grande Grille;

1,5 γ Source de l'Hôpital;

2 γ Source des Célestins.

Ces quantités sont trop faibles pour que nous puissions présenter ces dosages comme des déterminations précises.

Nous pouvons seulement dire que, dans les Sources de Grande Grille, de l'Hôpital et des Célestins, la teneur en titane est inférieure de beaucoup à la valeur indiquée antérieurement pour l'eau de la Source Chomel.

EAUX MINÉRALES DU MASSIF CENTRAL
ET DE SES DÉPENDANCES

1° *Eaux de Vals.*

Ces eaux qui représentent un autre type d'eaux bicarbonatées sodiques proviennent de forages nombreux en général peu profonds.

Nos investigations ont porté sur les eaux de Vals Perle qui ont été mises gracieusement à notre disposition par la Source des Eaux de Vals Perle; nous avons examiné les Sources Perle n° 1, Perle n° 2 et Perle n° 5 qui représentent des concentrations croissantes en sels minéraux.

La réaction colorée effectuée après séparation éventuelle du titane a été nulle.

Le titane n'a donc pu être caractérisé chimiquement dans les eaux de Vals Perle.

2° *Eaux de Pougues.*

A l'opposé des eaux de Vals, par rapport au bassin de Yichy, les eaux de Pougues représentent un troisième type d'eaux bicarbonatées mixtes, calciques et magnésiennes.

Nous avons opéré sur les Sources Saint-Léger et Alice, mises gracieusement à notre disposition par la Compagnie des Eaux Minérales de Pougues.

Le dosage colorimétrique du titane après élimination des autres éléments permet de conclure à l'absence de titane en quantité dosable.

3° *Eaux de Saint-Nectaire.*

Ces eaux sont bicarbonatées également, mais aussi calciques et chlorurées; nous avons travaillé sur six sources que la Société d'Exploitation thermique à Saint-Nectaire nous a aimablement envoyées.

L'essai colorimétrique a été réalisé après séparation du titane; il a donné les résultats suivants :

Source Boette	(36°)	3 γ O ₂ Ti par litre	
Source Parc	(25°)	<1 γ	—
Source Saint-Cezaire .	(41°)	<1 γ	—
Source Mt.Cornadore ..	(31°)	<1 γ	—
Source Bleue	(32°)	0	—
Source Rouge	(21°)	0	—

Il n'y a pas de relation entre la thermalité de l'eau et la teneur en titane et la répartition des sources dans le domaine thermal ne permet pas non plus d'entrevoir une relation géographique.

4° *Eaux de Saint-Honoré.*

Ces eaux sont peu minéralisées méso-thermales et caractérisées par la présence d'un peu de sulfure de sodium et d'arsenic.

Les quatre sources que nous avons examinées ont été prélevées au griffon par MM. HURBAIN et CHARONNAT, au cours de recherches sur les eaux de Saint-Honoré-les-Bains.

Ces quatre sources : Marquise, Acacia, Grotte, Crevasses, après traitement chimique complet, n'ont pas donné de réaction colorée du titane.

5° *Eaux de Saint-Aré.*

Voici une eau sulfatée sodique froide de la Nièvre; l'essai colorimétrique a révélé 1 γ de O_2Ti par litre dans la Source Gallo-Romaine.

6° *Eaux de la Bourboule.*

Ces eaux sont hyperthermales; leur minéralisation caractéristique consiste en chlorure, en arsenic et en émanation de radium.

Voici les résultats obtenus après séparation du titane sur deux sources envoyées au laboratoire d'Hydrologie par la Compagnie des Eaux Minérales de la Bourboule.

Source Choussy	(56°)	<1 γ de O_2Ti par litre
Source Fenestre		0

EAUX MINÉRALES DES PYRÉNÉES

1° *Eaux de Cauterets.*

Ces eaux sont sulfurées sodiques, à thermalité moyenne; nous avons examiné deux sources mises aimablement à notre disposition par l'Union Thermale Pyrénéenne.

Après élimination des autres éléments, l'essai colorimétrique final a donné :

Source César	(48°)	1 γ de O_2Ti par litre
Source Mauhourat	(50°)	0 —

2° *Eaux de Bagnères-de-Bigorre.*

L'Union Thermale Pyrénéenne nous a également fait parvenir trois sources de cette station qui se caractérisent surtout par une minéralisation sulfatée calcique et sa thermalité forte.

Voici les résultats obtenus après séparation du titane:

Source Salies	(51°)	1 γ de O ₂ Ti par litre
Source La Reine	(46°5)	0 —
Source Salut	(35°)	0 —

3° *Eaux de Capvern.*

Voici un autre genre d'eau sulfatée calcique pyrénéenne : 1,12 gr. de SO₄ Ca par litre avec du bicarbonate de calcium et de magnésium et une thermalité faible.

L'examen colorimétrique après élimination des autres éléments n'a pas permis de caractériser le titane.

4° *Eau de Boulou.*

L'eau minérale du Boulou est essentiellement bicarbonatée sodique et sort à une température de 16°5 à 19°5; elle figurait dans les collections du Laboratoire d'Hydrologie.

La teneur en titane déterminée par colorimètre après séparation des autres éléments est de l'ordre de 1,5 γ de O₂Ti par litre.

EAUX MINÉRALES DES ALPES

1° *Eau d'Evian.*

La Source bien connue d'Evian-Cachat hypominéralisée ne nous a pas permis de caractériser chimiquement le titane.

2° *Eau d'Uriage.*

L'eau d'Uriage a été prélevée par les soins de la Source des Eaux d'Uriage qui nous l'a aimablement fait parvenir. Cette eau est légèrement sulfurée et chlorurée sodique.

Nous n'avons pu y caractériser chimiquement le titane.

3° *Eau de Brides-les-Bains.*

Nous avons pu disposer d'un échantillon du Laboratoire d'Hydrologie faisant partie d'un prélèvement qui a permis à Monsieur le Professeur, DELÉPINE d'effectuer l'analyse complète de cette eau sulfatée chlorurée (Source Hybord 35°). Le titane y a été décelé spectrographiquement (171), mais non chimiquement dans les essais de M. DELÉPINE avec la réaction de WELLER, ni dans les nôtres.

4° *Eau de Challes.*

Cette eau qui est la plus riche en sulfure de sodium des eaux minérales françaises, a été achetée dans le commerce.

Le dosage colorimétrique du titane après élimination des autres éléments nous a donné 3 γ de O_2Ti par litre.

EAUX MINÉRALES DES VOSGES

1° *Eaux de Contrexéville.*

Nous avons examiné cinq sources de cette Station conservées au Laboratoire d'Hydrologie et provenant d'une analyse d'ensemble effectuée il y a quelques années par M. MAZLOUM.

Aucune de ces cinq sources sulfatées calciques à diverses concentrations : Pavillon, Duchesse, Souveraine, Quai, Légèze n'a révélé de titane dans l'essai colorimétrique.

2° *Eau de Bains-les-Bains.*

Dans une thèse publiée en 1936, M. MONAL (172) a pu mettre en évidence par la spectrographie la présence du titane dans l'eau de la Source Saint-Colomban.

L'essai colorimétrique, après élimination des autres éléments, sur une bouteille de cette Source achetée dans

le commerce, n'a pas permis la détection chimique du titane.

3° *Eaux de Plombières.*

Cette Station est caractérisée par des eaux fortement radioactives, silicatées, fluorées, le plus souvent thermales.

Nous avons examiné cinq des sources prélevées au griffon par MM. DELABY, CHARONNAT et JANOT au cours de leurs études sur les eaux de cette station.

Trois de ces sources sont parmi les plus chaudes : Source n° 9 (81°), Source Vauquelin (67°) et Source des Dames (51°); la Source Lambinet est méso-thermale; nous y avons joint une source sauvage froide issue du granite comme les précédentes.

Aucuné n'a montré la présence du titane à l'essai colorimétrique après la capture et l'isolement éventuel de ce métal.

CHAPITRE III

CONCLUSIONS

Nous résumons ici les principaux résultats acquis au cours de ce travail.

I. — Mise au point d'une technique permettant l'isolement du titane d'une eau minérale et son dosage colorimétrique sans appareillage spécial ni réactif coûteux.

Dans ses grandes lignes, cette technique est caractérisée :

a) Par l'utilisation du cupferron, qui, dans des conditions déterminées, capture le titane en présence de fer dans un complexe stable et très insoluble; b) par la destruction de ce complexe et la mise en solution du titane en l'absence d'éléments minéraux gênants; c) par l'emploi de l'acide gallique en présence d'un tampon, pour l'exécution du dosage colorimétrique.

Nous y avons apporté les nouveautés suivantes :

a) Remplacement de l'acide tartrique par la glycérine, pour éviter la précipitation du titane par l'hydrogène sulfuré, substitution rendant inutile la destruction de l'acide tartrique ou une seconde capture au cupferron; b) précision d'une technique de mise en solution du titane après sa capture.

La sensibilité de l'essai colorimétrique final est de 0,75 de O_2Ti pour un volume de 40 cm^3 .

II. — Nous avons essayé aussi le dosage du titane en milieu sulfurique concentré au moyen de gallicol, qui nous paraît être préférable au thymol généralement indiqué, mais ce réactif est moins utilisable que l'acide gallique dans l'analyse des eaux.

III. — Nous avons découvert une cause d'erreur possible dans les dosages de titane : l'apport de O_2Ti par les filtres.

IV. — L'application de la technique indiquée a été faite sur différentes sources de types divers. Elle a démontré que la sensibilité de notre méthode est inférieure à la détection spectrographique.

V. — Les quantités trouvées par nous, sont trop faibles pour qu'on puisse parler d'un véritable dosage. Il sera nécessaire d'augmenter encore la précision et la sensibilité de la méthode avant de donner une valeur exacte. Les chiffres indiqués ne prétendent que fixer un ordre de grandeur.

VI. — Quand la détermination spectrographique et l'essai chimique ont permis de conclure à la présence du titane, la teneur en O_2Ti ne dépasse pas l'ordre de grandeur du γ par litre.

VII. — Dans les eaux de Vichy, un dosage chimique antérieur à nos recherches a indiqué une teneur en O_2Ti de l'ordre de 100 γ par litre (Source Chomel); les trois sources que nous avons examinées ont une teneur très inférieure à ce taux.

VIII. — La faible teneur en titane des eaux minérales peut s'expliquer par la très grande insolubilité de l'oxyde O_2Ti qui représente la principale forme de dissémination du titane dans les roches.

Vu : Le Président du Jury :

Raymond DELABY.

Vu : Le Doyen de la Faculté :

DAMIENS.

Vu et permis d'imprimer :

*Le Doyen de la Faculté des Sciences chargé des fonctions de
Recteur de l'Académie de Paris :*

MAURAIN.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) TRUCHOT. — *Les petits métaux*. Paris, 1905.
- (2) BRETT et BIRD. — *Ch. Centralblatt*, 1855, **2**, 702.
- (3) DAMOUR et DESCLOIZEAUX. — *Ann. Ch. Phys.*, 1857, **51**, 445.
- (4) RILEY (E.). — *J. Chem. Soc.*, 1862, **15**, 311.
- (5) RICH APJOHN. — *Chem. News*, 1872, **26**, 183.
- (6) MC CALEB (J.-F.) et DUNNINGTON. — On TiO_2 in soils. *Amer. Chem. J.*, 1888, **10**, 1883.
- (7) GRIFFITH (A.-B.). — La cendre volcanique de la montagne Pelée. *Bull. Soc. Chim. France*, 1904, **32**, 444.
- (8) ULMANN et BOYER. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1910, **8**, 1557.
- (9) VOGT (G.). — *Rev. Gén. de Chimie pure et appl.*, 1904, **7**, 271.
- (10) PELLET et FRIBOURG. — *Bull. de l'Ass. des chimistes de sucrerie et distillerie*, 1905, **23**, 67.
- (11) MC GEORGE (W.). — *Ex. St-Record*, 1913, **24**, 210.
- (12) STEIN KONIG (L.-A.). — *Ex. St-Record*, 1914, **31**, 618
- (13) CAVAZZI. — *Ann. Chim. appl.*, 1913, **11**, 9393.
- (14) GEILMANN. — *J. f. Landwirtschaft*, 1920, **68**, 35.
- (15) BLANCK et GEILMANN. — *J. f. Landwirtschaft*, 1922, **70**, 253.
- (16) GRIFFITH (Jones). — Titanium in Nile silt, *Analyst*, 1923, **48**, 320.
- (17) CLARKE (F.-W.). — *U.S. Geol. Survey Bull.*, 1924, **36**, 770.

- (18) LAPPARENT (J. de). — *C. R.*, 1930, **190**, 1313.
- (19) CZAPEK. — *Biochemie der Pflanze*, 1920, **2**, 451 et 507.
- (20) WAIT (Ch.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1896, **18**, 402.
- (21) LIPPMANN (Ed.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1897, **30**, 3037.
- (22) FRIBOURG et PELLET — *Bull. Assoc. Chim. Sucrieries et Distilleries*, 1905, **23**, 67.
- (23) TRAETTA MOSCA. — *Gazz. Chim. Italiana*, 1913, **43**, 437-440.
- (24) CORNEC (E.). — *C. R.*, 1919, **168**, 513.
- (25) GEILMANN. — *J. f. Landwirtschaft*, 1920, **68**, 35.
- (26) BERTRAND (G.) et VORONCA-SPIRT (C.). — *Ann. Inst. Pasteur*, 1930, **44**, 185; *Bull. Soc. Chim. France*, 1929; *C. R.*, 1929, **189**, 74, 221; *C. R.*, 1929, **188**, 199.
- (27) DOYARD (P.) — *Etude de la teneur et de la répartition du manganèse et du titane chez Chlora perfoliata. Diplôme d'études sup. de Sc. phys.* Paris, 1937, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 824.
- (28) RESS (G.-O.). — *J. prakt. Chem.*, 1835, **5**, 134; *Ch. Centralblatt*, 1835, **1**, 445; *Phil. Mag.*, 1834, **5**, 398, 1835, **6**, 201.
- (29) MARCHAND (F.-R.). — *J. prakt. Chem.*, 1839, **16**, 372.
- (30) BASKERVILLE (Ch.). — *Amer. Chem. Soc.*, 1899, **21**, 1099.
- (31) HOWE (J.). — *Amer. Chem. Soc.*, 1899, **21**, 1093.
- (32) SCHOFFS (M.). — *Bull. Ac. Médecine Belgique*, 1922, **2**, 473.
- (33) RAGNER BERG. — *Biochem. Z.*, 1925, **165**, 161.
- (34) BERTRAND (C.) et VORONCA-SPIRT (C.). — *C. f. réf.* 26.
- (35) MAILLARD (L.-C.) et ETTORI (J.). — *C. R.*, 1936, **202**, 594, et 1459, 1621.
- (36) MAZADE. — *C. R.*, 1852, **34**, 952.
- (37) OSSIAN (Henry). — *J. pharmacie*, 1858, **23**, 305.
- (38) Cité d'après *Ann. Inst. d'hydrologie*, 1923-1924, **1**, 31.
- (39) AUERBACH. — *Z. phys. Chem.*, 1904, **49**, 217.

- (40) BARDET (G. et J.). — *Rapport présenté au Congrès d'hydrologie de Madrid* (oct. 1913). *Thèse de doctorat*, Levée, Paris, 1914. *Ann. Inst. d'hydrologie et climatologie*, 1923, **1**, 31; *C. R.*, 1913, **157**, 224.
- (41) Baderbuch, Leipzig, 1907.
- (42) MOUREU, LEPAPE, URBAIN, BARDET. — *Ann. Inst. d'hydrologie*, 1924, **3**, 194.
- (43) SCHWAGER (A.). — *Geognost Jahred*, 1893, **6**, 84 (cité d'après THORNTON, *Titanium*, p. 22).
- (44) GOOCH (F.-A.) et WHITFIELD (J.-E.). — *U.S. Geol. Survey Bull.*, 1888, **47**, 29.
- (45) CLARKE (W.). — *Chem. News*, 1894, **61**, 31.
- (46) GRIFFITH (JONES). — *Analyst*, 1923, **48**, 320.
- (47) PASCAL (Paul). — *Traité de Chimie minérale*, Paris, 1932.
- (48) GRAMMONT (de). — *C. R.*, 1918, **166**, 94-99.
- (49) BARDET. — *Thèse de doctorat ès sciences*, Paris, 1914. *Atlas des spectres d'art*, Paris, 1926.
- (50) PORLEZZA et DONATI. — *Ann. Chim. app.*, 1926, **16**, 546.
- (51) TRILLAT. — *Les applications des rayons X*, Paris, 1930, p. 276.
- (52) FORMANCK. — *Z. anal. chem.*, 1900, **39**, 679.
- (53) BILLY (M.). — *C. R.*, 1921, **172**, 1411; *C. R.*, 1932, **194**, 1126.
- (54) CAVAZZI. — *Ann. Chim. app.*, 1912, **12**, 105.
- (55) ROHL. — *Chem. Ztg.*, 1911, **40**, 415.
- (56) ROSE. — *Pogg. Ann.*, 1825, **3**, 103.
- (57) SCHRÖDER (K.). — *Z. anorg. chem.*, 1911, **72**, 89.
- (58) BELLUCCI et GRASSI (L.). — *Gazz. Chim. Italiana*, 1913, **43**, 570.
- (59) LUNDELL (G.-E.-F.) et KNOWLES (H.-B.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1920, **12**, 344.

- (60) THORNTON (W.-M. Jr). — *Titanium*. Chemical Catalog Company. New-York, 1927.
- (61) BORNEMANN (K.) et SHORMEISTER (H.). — *Metallurgie*, 1910, **7**, 711.
- (62) GOOCH (F.-A.). — *Proc. Amer. Acad. Arts Science*, 1885, **12**, 435.
- (63) MOSER et IRANYL. — *Monatsh.*, 1923, **43**, 680.
- (64) BROWN (J.) et MADDEN (H.-T.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 36.
- (65) DITTRICH (M.) et FREUND (S.). — *Z. anorg. chem.*, 1907, **56**, 344-46.
- (66) POWELL (A.-R.) et SCHOELLER (W.-R.). — *Analysis of minerals and of the rarer elements*, 1919, p. 93. Griffin and Co. New-York. *Analyst*, 1930, **55**, 605-612.
- (67) SMITH (M.-M.) et JAMES (C.). — *Amer. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 1764.
- (68) MOSER et LESSNING. — *Monatsh.*, 1925, **45**, 323.
- (69) WENGEL et MOREL. — *Ann. Chim. Anat.*, 1923, **3**, 139.
- (70) HEADDEN (W.). — *Proc. Colo. Sci. Soc.*, 1917, **11**, 185.
- (71) DITTRICH (M.) et POHL (R.). — *Z. anorg. Chem.*, 1904, **43**, 236.
- (72) ARKEL (A.-E. van) et BOER (J.-H. de). — *Z. anorg. Chem.*, 1924, **141**, 289.
- (73) THORNTON. — *Amer. J. Science*, 1914, **37**, 407.
- (74) TRUCHOT. — *Les Petits Métaux*, Masson, Paris, 1905, p. 51.
- (75) BRADLEY. — *Amer. J. Science*, 1909, **27**, 179.
- (76) LUNDELL (G.-E.-F.) et KNOWLES (H.-B.). — *J. Ind. Eng. Chem.*, 1922, **14**, 1136.
- (77) POWELL (A.-R.) et SCHOELLER (W.-R.). — *Analyst*, 1930, **55**, 605-612.
- (78) SCHWARZ (V.). — *Z. Angew. Chem.*, 1934, **47**, 228-230.
- (79) BERG (R.) et TEITELBAUM. — *Z. anal. Chem.*, 1930, **81**, 1 à 8.

- (80) BAUDISH (O.). — *Z. Chem.*, 1909, **33**, 1298; 1911, **35**, 913.
- (81) BELLUCCI (L.) et GRASSI (L.). — *Gazz. Chim. Italiana*, 1913, **43**, 570.
- (82) THORNTON (W.-M. Jr.). — *Amer. J. Science*, 1914, **37**, 173, 407.
- (83) LUNDELL et KNOWLES. — *Ind. Eng. Chem.*, 1920, **12**, 344
- (84) MERZ (V.). — *J. prakt. chem.*, 1866, **99**, 157.
- (85) GHOSH (J.-C.). — *J. Indian. Chem. Soc.*, 1931, **8**, 696-698
- (86) LUNDELL et KNOWLES. — *Ind. Eng. Chem.*, 1922, **14**, 1136.
- (87) ERICSON. — *Ironage*, 1903, **27**, 4.
- (88) JAMIESON et WRENSHALL. — *Ind. Eng. Chem.*, 1914, **6**, 203
- (89) TCHENG DA TCHANG et LI HOUONG. — *C. R.*, 1935, **200**, 2173
- (90) HESS (W.-H.) et CAMPBELL (E.-D.). — *J. Amer. Chem. Soc.* 1889, **21**, 776.
- (91) ALLEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1903, **25**, 421,
- (92) HILLEBRAND. — *U. S. Geol Survey*, 1916, **422**, 138; 1919, **700**, 154.
- (93) PFORDTEN. — *Metallurgie*, 1910, **7**, 711.
- (94) BORNEMANN et SCHORMEISTER (H.). — *Metallurgie*, 1910, **7**, 711.
- (95) BASKERVILLE (C.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1894, **16**, 427
- (96) BERTHIER (P.). — *Ann. Chim. phys.*, 1843, **7**, 74.
- (97) STROMEYER (A.). — *Ann.*, 1860, **113**, 127.
- (98) CHANCEL (G.). — *C. R.*, 1858, **46**, 987.
- (99) CIOCHINA. — *Z. anal. chem.*, 1923, **73**, 680.
- (100) PISANI (F.). — *C. R.*, 1864, **59**, 289.
- (101) MARIGNAC (C.). — *Z. anal. chem.*, 1868, **7**, 111.
- (102) WELLS (H.-L.) et MITCHELL (W.-L.). — *J. Amer. Chem. Soc.* 1895, **17**, 878.
- (103) NEWTON (H.-D.). — *Amer. J. Science*, 1908, **25**, 130.

- (104) KNECHT (E.) et HIBBERT (E.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1903, **36**, 1549.
HIBBERT (E.). — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1909, **28**, 189.
KNECHT (E.). — *J. Soc. Dyers Colourists*, 1905, **21**, 9.
- (105) ROHL. — *Chem. Ztg.*, 1916, **40**, 105.
- (106) ROESCH et WERTZ. — *Chem. Ztg.*, 1927, **51**, 149-150.
- (107) KNECHT (E.) et HIBBERT (E.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1903, **36**, 1549.
- (108) FERRARI. — *Giorn. chim. Ind. applic.*, 1920, **2**, 497-498
- (109) NEUMAN (B.) et MURPHY (R.-X.). — *Z. angew. chem.*, 1913, **26**, 613.
- (110) LOZANA et CAROZZI. — *Giorn. chim. Ind. applic.*, 1922, **4**, 394.
- (111) ROHL. — *Chem. Ztg.*, 1916, **40**, 105.
- (112) BOLLER (W.). — *Thèse Zurich*, 1915, pp. 15-20.
- (113) JEAN (M.). — *Archives médecine et pharmacie navales*, 1934, **124**, 574-578.
- (114) SCHÖNN (H.-V.). — *Z. anal. chem.*, 1870, **9**, 41; 1870, **9**, 330.
- (115) WELLER (A.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1882, **15**, 2592-2599.
- (116) GERMUTH (Fg.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1910.
- (117) HILLEBRAND (W.-F.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1895, **17**, 718; *U. S. Geol. Survey Bull.*, 1919, **700**, 35; 1919, **35**, 160; 1919, **35**, 162.
- (118) ULMANN et BOYER. — *Chem. News*, 1909, **100**, 223-225.
- (119) MERWIN (H.-E.). — *Amer. J. Science*, 1909, **28**, 119.
- (120) SCHÖNN (H.-V.). — *Z. anal. chem.*, 1870, **9**, 41, 330.
- (121) DUBOIS et BRUHAT. — *C. R.*, 1905, **140**, 506.
- (122) GERMUTH (Fg.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1910.
- (123) DUNNINGTON (F.-P.) (avec Mc CALEB). — *Amer. Chem. J.*, 1888, **10**, 36; *Amer. J. Science*, 1891, **42**, 491; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1891, **13**, 210; *Chem. News*, 1897, **76**, 221.

- (124) FABER (P.). — *Chem. Z.*, 1907, **31**, 263-265.
- (124 bis) BERTRAND (G.) et VORONCA-SPIRT (C.). — *C. R.*, 1929, **188**, 199; *C. R.*, 1929, **189**, 74.
- (125) GINSBERG (H.). — *Z. anorg. chem.*, 1931, **198**, 162-167; 1932, **209**, 105-112; 1935, **226**, 57-64.
- (126) WINKLER. — *Z. Chem.* 1932 (cité d'après GINSBERG, voir réf. 125).
- (127) MAILLARD et ETTORI. — *C. R.*, 1936, **202**, 594; *C. R.*, 1936, **202**, 1459.
- (128) WASHINGTON (H.-S.). — *Manual of the Chemical Analysis of Rocks*, 1919, p. 55, John Wiley et Sons, éditeurs.
- (129) GOOCH (F.-A.). — *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 1885, **12**, 435.
- (130) GAUTHIER (A.). — *Rev. Gén. Chimie*, 1911, **14**, 16.
- (131) DUNNINGTON. — *C. réf.* 123.
- (132) THORNTON (W.-M. Jr) et ROSEMAN (R.). — *Amer. J. Sc.*, 1930, **20**, 14-16.
- (133) SCHREINER (O.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1905, **27**, 1192.
- (134) DUBOSCQ-LEITZ. — Maison E. Leitz, New-York.
- (135) MELLOR (J.-W.). — *A Treatise on quantitative Inorganic analysis*, 1913, p. 84, Charles Griffin and Company Ltd
- (136) WELLS (R.-C.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1911, **33**, 504.
- (137) HILLEBRAND (W.-R.). — *U. S. Geol. Survey Bull.*, 1919, **35**, 700.
- (138) LÉVY (L.). — *C. R.*, 1887, **103**, 1074.
- (139) LENHER (V.) et CRAWFORD (W.-G.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1913, **35**, 139.
- (140) GEISOV. — *Dissert*, Munich, 1902.
- (141) STEIDLER. — *Mikrochemie*, 1924, **2**, 141.
- (142) TANANAEFF et PANTSCHENKO. — *Z. anorg. chem.*, 1926, **150**, 163.
- (143) LUTZ. — *Z. Chem.*, 1907, **31**, 570.

- (144) JORISSEN. — *Bull. Acad. Sc. Belg.*, 1903, **5**, 902.
- (145) TRUCHOT. — *Revue Générale de Chimie*, 1905, **8**, 173
- (146) PAVELKA. — *Mikrochemie*, 1926, **4**, 199-201.
- (147) SHEMYAKIN (F.-M.) et MEUMOLOLOVA (A.). — *J. Chim. Gén. Russe*, 1935, **5**, 4917.
- (148) PICCARD (Jean). — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1909, **42**, 4343.
- (149) BRUNEK (Lieb). — *Ann.*, 1904, **336**, 282-283.
- (150) FENTON (H.-J.). — *J. Chem. Soc.*, 1908, **93**, 1064-69.
- (150 bis) ETTORI (J.). — *C. R.*, 1936, **202**, 852.
- (151) BAUDISH (O.). — *Z. Chem.*, 1909, **33**, 1928; 1911, **35**, 913.
BAUDISH (O.) et KING (V.-L.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1911, **3**, 629.
- (152) WOHL (A.). — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1894, **27**, 1435
- (153) KAMM (O.) et MARWEL (C.-S.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1919, **41**, 276.
- (154) KASANOF (D.-R.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1920, **12**, 799.
- (155) SLATER (W.-K.). — *J. Chem. Soc.*, 1920, **117**, 587.
- (156) SCHRÖDER (K.). — *Z. anorg. Chem.*, 1911, **72**, 89.
- (157) BELLUCCI (I.) et GRASSI (L.). — *Gazz. Chim. Italiana*, 1913, **43**, 570.
- (158) THORNTON (W.-M.). — *Amer. J. Science*, 1914, **37**, 173-407.
- (159) LUNDELL et KNOWLES. — *Ind. Eng. Chem.*, 1920, **12**, 344
- (160) CURTMANN (L.-J.) et DUBIN (H.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, **34**, 1485.
- (161) THORNTON (W.-M.). — *Titanium. Chem. Catalog. Cy.*, New-York, 1927.
- (162) ROSE (H.). — *Pogg. Ann.*, 1825, **3**, 163.
- (163) GOOCH (F.-A.). — *Proc. Amer. Ac. Arts Sci.*, 1885, **12**, 446.
- (164) WDOWISZEWSKI (H.). — *Stahl u. Eisen*, 1907, **27**, 781.
- (165) THORNTON (W.-M.). — *Amer. J. Sc.*, 1912, **34**, 214.

- (166) DAS GUPTA (P.-M.). — *J. Indian. Chem. Soc.*, 1929, **6**, 855-864.
- (167) THORNTON (W.-M. Jr) et ROSEMAN (R.). — *Amer. J. Sc.* 1930, **20**, 14-16.
- (168) PECHARD (E.). — *C. R.*, 1893, **116**, 1513.
- (169) CLOWES (F.) et COLEMAN (J.-B.). — *Quantitative Chemical analysis*, 13^e éd., p. 301, J.-A. Churchill, 1931, London.
- (170) CHARONNAT (R.) et ROCHE (S.). — *C. R.*, 1934, **119**, 1325.
- (171) DELEPINE (M.). — *Ann. Inst. hydrològie et climatologie*, 1930, **7**, 60
- (172) MONAL. — *Etude physico-chimique sur les eaux thermales de Bains-les-Bains*, Nancy, 1936.
- (173) PICCARD (J.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1909, **42**, 4343.

